

日本結晶 学会誌



頭言

伊藤貞市……………1

報告]

の電子線回折

本庄五郎……………2

鉱物結晶構造研究の最近の進展

中平光興……………13

ックス]

における化学変化の結晶学的研究

大崎健次……………24

3d 電子数について

小村幸友……………26

回折における Pendellösung fringe

高木佐知夫……………30

アンモンにおける分子回転

新中康弘……………32

1

〔談話室〕

フェドロフ (E. S. Fedorov) のこと	三宅 静 雄	36
イスラエルの印象	大崎 健 次	38
ヨーロッパ通信	飯 高 洋 一	41

〔新製品紹介〕

NLM-III型マイクロフォトメーター (ナルミ商会)	45
ニュース	46
会 報	47

日本結晶学会誌編集委員

委員長	三宅 静 雄				
委 員	小 川 四 郎	柿 木 二 郎	銅 沼 芳 郎	久 保 輝 一 郎	
	斉 藤 喜 彦	高 木 佐 知 夫 (幹)	竹 内 慶 夫 (幹)	中 平 光 興	
	吉 田 鮎	渡 辺 得 之 助 (幹)			

結 晶 学 の 問 題

伊 藤 貞 市*

自然科学にはそれぞれ特有の問題がある。その問題も大きな発見や劃期的のアイデアの発展につれて時代と共に変化し、昨日の大問題も今日は既に問題でなく、今日の重要テーマは明日は顧みられないこともあり得る。しかし幾十幾百年を通じて変ることなく重要な問題として残り、たとえ表現の上では移り変りがあってもいつ迄も未解決のものもある。20 世紀の初めに当り、ヒルベルトは今世紀の数学の大問題として 23 の問題を掲げて数学者の指標としたことはよく知られている。それらの問題が後進の数学者の努力によって、我、高木博士の類体論を始めとして着々解決されて行きつつあるのは真に壯観であるが尚、ヒルベルトの問題の過半数は未解決として 20 世紀後半に持ち越されているようである。

我らの結晶学での事態はどうであるか。結晶学では他の自然科学と全じく、数学に於けるとくははっきりと不易の問題として抜き出して考えることが出来ない。研究者はしばしば自ら問題を提出して自ら答える場合が多く、問題の変遷がはげしく数学と全じように語ることは出来ない。そして我らは目前に流れる問題に追われて、長い年月を通じて未解決の重要問題を忘れることが多い。されば時々はそれを想い出し、我らが毎日やっている研究活動はそのような我らの結晶学に伝来する根本問題にどこで関聯するか（或いは関聯しないか）を省みることが必要であると思うのである。

さてその問題であるが、結晶学のヒルベルト的存在でない限り、それをここに提出することは全く不可能である。が過去にさかのぼってたとえば今次の大戦直前の頃、何が問題であって、そしてそれが現在如何に解決されているかを想い出して見るのも興味があるであろう。問題はたくさんあったが、今、かりに X 線結晶学に範囲を限定すると誰でもすぐ想い浮べられる問題の一つとして結晶構造解析に於ける相の問題、他の一つとして粉末 X 線写真の一般の解読の問題をあげることに異論はないと思う。現在我らはブラッグ氏やワイコフ氏のその頃の著書に或ははっきりと或は暗々にこれらの問題がうたっているのを知っている。そしてこの兩者共に未だ不満足点はあるにしても原則的に既に解決されているのである。もうすこし前の時代になるとグロートの掲げた所謂結晶学の根本問題がある。すなわち結晶化合物の化学成分と結晶の形態や物理的諸性質の関係という問題である。

この問題の「形態」という字句は後にゴールドシュミットによって「構造」と書き換えられたが X 線結晶学の最近の進歩にかかわらずこの問題の本質的な進展は未だないと云ってよいと思う。近時アメリカに於いてグロート研究所が創設された最大の学問的の動機はこの問題の解決であるのは疑いないのである。しかしこの問題の解決に、これまでのように一步一步データを積み重ねるだけで果して足りるか、それともラウエの発見の結晶構造論に於ける如く、大きな発見、劃期的なアイデアの出現で始めて真の発展の段階に入るか。後の人だけが知るであろう。

* 京都大学理学部、東京大学名誉教授、学士院会員

〔総合報告〕

最近の電子線回折

本 庄 五 郎*

誕生後 30 余年をへた電子線回折の進歩は、X線回折の約 50 年の広汎な発展、近々十余年の中性子線回折の急速な進歩に比較すると遅々たるものであった。X線、中性子線、電子線の基本的な相違点は、散乱がそれぞれ物質内の電子分布、原子核あるいは磁気能率の分布および電位分布によって決まることである。中性子線回折にはこの質的な相異が主要な特徴を与えているが、電子線回折では、むしろ偶然に、物質との相互作用と波長が他の場合と著しく異なることがその特徴とされている。すなわち、普通使われる数万ボルトの電子線の de Broglie 波長は 0.05\AA 程度で、原子の微分弾性散乱断面積は主要な回折角で電子線に対してはX線、中性子線に対するより $10^3 \sim 10^4$ 倍も大きい。非弾性散乱、吸収も大きく、数万ボルトの電子線でも固体、液体の $1,000\text{\AA}$ の程度を超える層を通しては明瞭な回折図形を与えにくい。こうした特性のうち、長所として利用できることは特異で片寄っており、性能と応用範囲を限界する短所は巾が広く深刻である。X線、中性子線回折を健全な能力をもつ成人とすれば、電子線回折は、事柄によっては異常な感受性を示すが、総合能力は繊細な特異児童といえよう。散乱断面積が大きいために、微量の物質も充分強い回折図形を与え、気体、表面薄層、薄膜あるいは微結晶の構造を調べるのに都合がよいのは電子線回折の特徴であるが、これと裏腹につぎのような難点がある。回折法による物質構造の解析は、物質内での波の減衰や多重散乱を無視する近似で組立てられるいわゆる運動学的回折理論に基づいているが、電子線回折の場合はこの近似の成立つ範囲が極めてせまく、物質構造と回折強度の定量的な対応をつけるのに困難をとまなう。また波長が短く、従って回折角が小さいことは、気体分子構造の解析には高次の回折効果まで観測を可能にする点で役立っているが、結晶による回折効果の観測には角度分離を悪くする大きな不利をまねく。しかも回折強度が $\sin \theta / \lambda$ (2θ : 回折角, λ : 波長) の 4 乗に比例して急速に減衰し強度の測定に困難をとまなう。このような事情のために電子線回折による研究は定量化が困難であり、試料にも多くの制約があるので、与えられた問題にどう応用するかというよりは、むしろこの方法の壺にはまった問題をうまく選ぶことに研究の成否がかかっている場合が多い。

しかし一方、電子線回折にはかって三宅教授によって指摘されたようにつぎのような意義がある。すなわち、回折効果のいろいろの相が単純具体的な形で現われ、これが回折現象全般の研究、理解に発見的あるいは教育的役割を果すことである。初期の研究でこの意

* 東京工業大学物理学教室

味の代表的な例は、菊池図形の発見 (1928) が X 線回折の類似の現象である Kossel 図形の発見 (1935) の先導となったことである。この種の例は最近もお追加されているが、その理由は、(1) 電子線回折が波と物質との相互作用の強い回折効果の model case を与えること、(2) 微量の試料中に結晶の特殊状態が単純な形で実現され、その効果が具体的に観察されやすいことの二点に要約できよう。そして最近は、(1) に関係して、この場合に必要な回折の理論すなわち動力学的回折理論が、X 線、中性子線回折では未開の領域まで拡張理解され、(2) については、電子顕微鏡の進歩と相補い相助けあって、以前とは格段に詳細な観察が行われている。最近の電子顕微鏡は 10\AA 程度の間隔の格子構造を分解結像できる性能をもつにいたったが、電子波に対して正に回折格子として働く結晶質の電子顕微鏡像にはその説明に立入った回折理論の理解を必要とする場合が多い。また逆に電子顕微鏡の技術は回折図形の新しい観察法を提供した。そして電子顕微鏡と電子線回折は、装置、技術、対象すべての面で不可分な、いわば結晶の“電子光学的”研究ともいふべき領域を形成しつつある。

電子線回折の進歩でつぎに注目されることは、気体分子構造解析の精度が著しく向上したことから、Fourier 法による正攻法の結晶構造解析が行われるようになったことである。気体分子構造の解析は電子線回折法の唯一つの系統的、半定量的応用として初期から発達して来たものであるが、近年強度測定法の進歩、動径分布函数法の採用によって定量化され、原子間隔を 0.01\AA の精度で測り熱振動の振巾まで決められるようになった。この方法はまた液体、非晶質の構造解析に応用されて成果があげられている。電子線回折法による結晶構造の解析は上にのべたような困難から従来あまり顧みられなかったが、最近はこれが試みられすでに相当の成果が得られている。電子線の散乱をきめる物質中の電位分布は、集中した原子核による正電位をひろがった分布の核外電子が遮蔽したものである。重い原子ほど核外電子の分布は核に近づくので、この遮蔽効果が著しい。したがって Fourier 像の原子の山は、X 線の場合原子番号 Z の 1 乗より速く大きくなるのに対して、電子線の場合はそれよりゆるやかにます。大体前者が $Z^{1.2}$ で変化するのに対して後者は、 $Z^{0.7}$ で変化する程度と見積られる。中性子線回折による Fourier 像の原子の山は Z によってむしろ不規則に変化し、水素原子その他の軽い原子の位置決定に有利なことはよく知られている。電子線回折は、これほどきわだつてはいないが、とにかく X 線回折より軽い原子位置の決定に有利なのである。多量には純粋な試料が得にくいとか、微細な結晶粒しか得られない物質に適用して独特の成果がおさめられる。また、イオン化などによる外殻電子分布の変化の影響が大きいため、その検出が容易なことも注目されている。以上の最近の電子線回折の進歩について、技術、基礎的問題、応用の順序に多少具体的にのべて見よう。

1. 技 術

電子顕微鏡がもたらした電子線回折の新しい方法というのは、3 段レンズの電子顕微鏡による制限視野回折の方法と、電子レンズを二つ使う収斂電子線あるいは高分解能回折の方法である。前者は Boersch (1936) の着想に基づく。Abbe の波動光学的結像理論によれば、レンズの後焦平面には、普通の回折の方法で観察するのと同様な、物体の Fraun-

hofer 回折の波面が現われる。3 段レンズの顕微鏡では中間レンズの励磁電流を変えて、対物レンズの像面と後焦平面を画面上に切換えて観察できる。このとき対物レンズの像面上で視野を制限して、観察する回折図形を試料面上に選んだ径 $\leq 1\mu$ 程度の特定の部分によるものにすることができる。

高分解能回折および収斂電子線回折の方法では、短焦点距離の第 1 段レンズで光源の縮小像をつくり、これからの電子線を第 2 段の比較的弱いレンズで画面上あるいは試料上に集束する。はじめの場合は画面上の電子線スポットが小さく高い分解能の回折図形が得られる。後の場合は試料上のせまい照射範囲に収斂電子線があたる。この範囲で試料結晶のゆがみがなく厚さが一様ならば、いろいろの入射方向に対する結晶の回折効果をくりひろげたものに相当する図形が得られる。この図形は最初に Kossel と Möllenstedt によって観察され (1939), K.M. 図形と呼ばれている。Kossel たちは旧式の電子レンズを使ったが、Hillier と Baker (1946) は電子顕微鏡用に発達した短焦点距離 (数 mm) のレンズを第 1 段に使い、試料上の収束を径 $\leq 1\mu$ に、画面上のスポット径を写真のグレンサイズ ($\sim 10\mu$)、以下にすることに成功した。これらの新しい方法は微量の物質からも充分強い回折図形が得られるという電子線回折の特徴をもっともよく活用したもので、径 $\leq 1\mu$ 程度の単一微細結晶による回折図形の観察を可能にし、また回折効果の詳細な観察に役立つ。

最近の市販高性能電子顕微鏡は照射系にも結像系にも多くのレンズをもち、これらを適当に組合せて上記いずれの方法の回折図形も観察できる。電子顕微鏡中心に考えられたこれらの市販品の設計は、立入った回折図形の観察には必ずしも満足でない。従来の電子顕微鏡の試料微動は光軸に垂直な平面内に限られているが、本来 3 次元的な異方性が特徴である結晶質の研究にはこれでは不十分で、視野中の微小部分をその位置で傾けたり回転したりできる試料微動が望ましい。真空中の対物レンズに密接した位置に入れる試料に電子顕微鏡の尺度でこの運動を与えるには多少特殊な工夫を要する。

高温試料の方法は $1,000^{\circ}\text{C}$ あるいはそれ以上まで、低温試料の方法は液体窒素の温度さらに液体ヘリウム温度に近いところまでいろいろ試みられている。低温法は単に温度変化だけでなく、常温では真空中で扱えないものを試料としたり、試料が電子線照射による発熱で破壊されるのを防ぐ効果もある。

加速電圧には従来 X 線用変圧器による 50kV 程度が多く使われて来たが、最近はもっと高い電圧に興味をもたれている。吸収、非弾性散乱を減らして回折図形の鮮明さを増し、厚い試料も扱えるようにする利点のほかに、つぎのような効果があるからである。電子線回折でしばしば問題になる動力学的効果は、結晶の厚さと波長に依存する。結晶の厚さを必要な 100Å 前後でいろいろ調節するのは必ずしも容易でない。また、あまり小さくすると反射の分離が悪くなって詳しい測定が困難になる。波長は加速電圧の平方根に大体比例し、あまり大きな変化を与えられないが、精密に決めることができ、与えられた試料ひとつひとつに対してそれを変える効果を調べられる。したがって加速電圧が高められることは動力学的効果の検討、あるいはその除去に役立つ。幸にわが国の電子顕微鏡メーカーには、van de Graaff 方式、高周波 Cockcroft-Walton 方式および低周波変圧器を積重ね

る方式などによる 200~400kV の高電圧安定電源の用意がある。

回折強度の測定は主として写真法によっている。散乱角の増加にともなう急速な減衰を散乱角の 1~3 乗に比例する露出開角をもったセクターによって緩和する方法が気体分子構造解析の分野で進歩し、最近では $4\pi \sin \theta / \lambda \gtrsim 40 \text{ \AA}^{-1}$ までの強度が測られている。乾板の黒化度を相対強度目盛になおす合理的な方法が Karle-Karle (1950) などによって与えられた。ごく最近わが国で特性のすぐれた写真乾板が得られ、写真法の改善に役立つことが期待されている。

結晶質試料に対する強度測定は最近の構造解析に関連して重要であるが、その技術はあまり発達していない。微細結晶試料の粒子の大きさや方位を自由に調節することは困難で、X 線の場合のような回転結晶法はまだ行われていない。Debye 法が多結晶試料も完全無方位にするのは必ずしも容易でない。板状晶癖の微結晶を平らな膜面上にとると膜面に平行になり、一種の繊維状配列になる。これに斜めに電子線をあてて得られる傾斜繊維図形には回転結晶写真の第 1 種、第 2 種の層線に相当するものがそれぞれほぼ直線および楕円となって現われ簡単に指数配当ができる。また反射の分離も比較的良好で、積分反射の条件にも疑点が少ないので、ソ連の研究者はこの図形を好んで使い、異なる露出の写真の目測で強度を決めて、かなり複雑な構造まで解析している。濠洲の Cowley は単結晶状の方位をもつ試料による N 図形 (net pattern) によって構造解析を行った。その際、電子線の進行方向に垂直な二方向から偏倚電圧をかけ斑点をひろげて測光を容易にし、また同じ偏倚電極を使って乾板特性をきめる方法などを工夫している。この方法は漸進で興味があるが、N-図形は反射の分離がよい反面、その強度から結晶構造因子を求めるのにつぎのような問題がある。まずこれらの関係は試料のモザイクの程度によって異なりその選定に問題がある。また、同時反射の効果が著しい。

写真法以外では最近高感度の振動電流計を使う直接法、Geiger あるいはシンチレーション計数管、硫化カドミウムの結晶に電子衝撃で誘起される伝導性による方法などが試みられている。

電子線回折および電子顕微鏡による研究は試料薄膜をつくる技術によるところが多い。岩塩の劈開面などに蒸着する方法は古くから使われているが、東北大小川研究室では蒸着中の温度調節に念を入れて見事な合金単結晶膜をつくっている。Pashley (1958) は雪母の上にまず銀の単結晶膜をつくりその上に試料金属を蒸着、銀を溶かし去る方法で種々の複合単結晶膜をつくった。電解で薄膜をつくる Heidenreich の方法は Borrmann (1956) などによって発展させられ、Hirsch らの興味深い研究成果を生んだ。熔融金属から薄膜単結晶をひきあげる高橋 (1957) の方法や microtome で切る方法も興味がある。

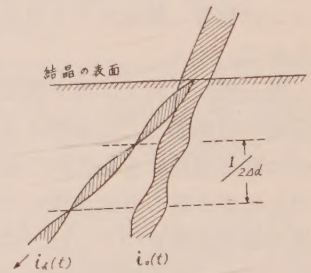
2. 基礎的研究

結晶が小さくなると回折条件がゆるみその外形に応じて回折線にひろがりや微細構造が現われる。この効果の一つとして Debye 環が巾をもつことはよく知られているが、さらに詳細な観察、例えば合金の折出相の形の効果などが X 線回折で注目されるようになったのは比較的近年である。電子線回折では初期に、電鍍膜の回折斑点が特異な微細構造を示

すことを Cochrane (1936) が観察し、外形効果に対する Laue (1936) の理論的研究を促進した。Cochrane は同じ現象を反復双晶の考えで説明したが、これは最近 X 線回折で盛んに問題にされるようになった層状構造の積重ねの乱れの概念の萌芽といえよう。

この種の効果は、高分解能および収斂電子線回折の方法によって、単一微結晶片によるものが詳細に観察されるようになった。たとえば酸化亜鉛の煙粒子は特異な構造の回折斑点を示し、これが細い六角針状の晶癖による外形および屈折効果によることが知られた。薄板状結晶の効果については、つぎにのべるように、動力学的回折理論の関係する重要な観察が行われた。

結晶の厚さが有限な場合、相反格子の強度重価の分布が板面に垂直な方向にひろがり、格子点の主極大のほかに板の厚さに逆比例する間隔をもつ副極大が現われることになる。この効果の観察には収斂電子線の方法がもっとも適している。ひらきをもった入射線の中、対応する Ewald 球が各極大を切る方向に対する回折線がそのままの角の開きをもって縞模様をつくるからである。Kossel と Möllenstedt は雲母の薄膜についてこれを観察した(写真 1)。単一方向の入射線に対しても結晶片が弯曲(回転)していれば、同じ効果による一連の斑点が現われる。しかしこの場合は回折角の間の小さな差を分離しなければならないから高い分解能を要する。この観察は上田などによってスティブナイトの薄膜について最初に行われた(写真 2)。ところでこれらの縞および斑点列の分布と強度の関係は運動学的理論の Laue 函数から予測されるものと多少異なる。これが動力学的回折効果によることは Mac Gilavry (1940) によって指摘された。動力学的理論は波が周期的にならんだ原子で反復散乱される過程をとり入れるから、直観的にいえば、一度格子面で反射された波がもう一度同じ格子面の裏側で反射されて入射方向にかえるというようにして、結晶内の入射波と回折波の間の強度のやりとりの釣合が生じ、それぞれ入射面からの深さにそって一定の周期で喰る“振り子の解 Pendellösung”を与える(図 1)。容易に想像されるようにこの喰りの周期は格子面の反射能をきめる結晶構造因子(電子線に対しては結晶の電位分布の Fourier 展開の係数)によって決まる。また入射が Bragg 条件からはずれる程度によっても変わり、その結果縞や斑点列を生ずることになるが、Laue 函数の予測とは異り、写真 1, 2 の縞や斑点列のゆるやかな強度変化や、主極大に相当する位置の近傍での異常がうまく説明される。



第 1 図

動力学的回折効果は、さらに具体的に写真 3 の電子顕微鏡像に見られる等厚干渉縞や写真 4 の回折斑点の複屈折効果による分裂に現われている。等厚干渉縞は振り子の解が入射面に斜めの面で切られた断面を現わすものといえる。振り子の解は、入射方向および回折方向にそれぞれわずかに方向の異なる二つづつの平面波ができ、それらが喰って現われたものである。これは一種の複屈折で、結晶が楔形であると、複屈折した結晶内の波が別れたまま外に出て写真 4 のように二重に分裂した回折斑点を現わす。この現象は Laue (1942), Sturky (1945) によって予想され、加藤 (1952, 1953)

がその理論を展開し, Rees-Cowley(1947), 本庄—美浜(1954), Molière, Nierhs (1954) などにより詳しく観測された。電子線に対する動力学的回折理論は, Ewald の X 線に対する理論に対応する形で, Bethe (1928) によって与えられた。X 線回折ではこの効果は強度の一次消衰効果を起す原因として知られているが, この理論の中にひそんでいたことが電子線回折で上記のように具体的な現象として観察された意義は大きい。これらの縞, 斑点列および二重斑点の“間隔”を測れば結晶構造因子の大きさが絶対的に決まることも重要である。最近加藤, Lang (1959) は X 線による等厚干渉縞の観察に成功した。

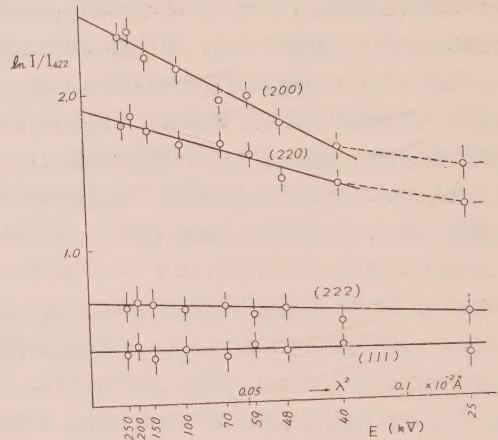
原理的には結晶の回折効果はすべての反射に関係する多くの波の相関を含むもので, Ewald や Bethe の理論は基本的にはこのような一般的な形で与えられている。しかし実際は, 一つの反射波だけがつよく, これと入射波の二つを考える二波近似の場合以外は解を求めるのが容易でない。前項にあげたのは二波近似によってよく説明される現象であった。与えられた入射方向が二つの格子面の Bragg 条件を充たすような特別な方位に近くなると, 少なくとも三つの波が強くその相関による効果があらわれる。K.M. 図形や菊池図形で二つの格子面の反射に相当する縞の交叉点の近傍には実際それが見られる。神戸 (1957) はこの場合のかなり一般的な取扱いに成功し, 交叉点の様子から結晶構造因子の位相の関係が見出せることを実例をもって示した。

閃亜鉛鉱やモリブデナイトの反射回折図形で, 互に複素共軛の構造因子をもつ反射の強度が異り, Friedel の法則が成立しないこと (三宅, 上田, 1955, 1957), 平らな単結晶表面からこれを鏡面とする反射位置に現われ, 表面の二次元格子の回折効果と考えられた斑点の強度が, 実際は入射角によって著しい変化を示すこと (三宅, 高良, 高木, 1954) などやはり結晶内の多くの反射波の相互作用の結果として説明される。特定の方位角でおこる accidental な同時反射のほかに, 電子線回折では方位角によらないつぎのような systematic な相互作用が問題になる。すなわち波長が短く Bragg 角が小さいので, ある反射がおこる条件では, これと同じ格子面による別の次数の反射も Bragg 条件からあまりはずれず, 相互に影響しあう。Hoerni (1956) は結晶を一次元模型に還元する代りにすべての次数の反射を取り入れる形で問題を解き, ゲルマニウムや珪素などのダイヤモンド型構造の禁制反射 (222) が systematic な相互作用で強く現われ, Friedel 則の背反がこの効果でもおこることを示した。

電子線回折では厚さ 100 \AA 以下という微小結晶においても第 1 次消衰効果が問題になることは, Blackman(1939) が初期の蒸着膜の強度測定値を解析して指摘したことであるが, Pinsker (1949) は Yamzin(1948) の同様な測定値にはこれが認められないとし, 第 1 次消衰効果の理論の実際の試料に対する適用性を疑い, この効果による結晶構造解析の困難に対して非常に楽観的意見を発表した。しかし Yamzin と同様な試料に対する Lennander の実験 (1954), 桑原による Yamzin の実験の追試 (1956) はやはり第 1 次消衰効果が無視できないことを示している。また, 前にのべたいろいろな動力学的効果をほぼ定量的に説明できたことも, 理論の適用性を保証するものである。

動力学的効果は結晶の厚さ D が一定でも波長 λ が短くなれば小さくなるから, 強度 I の波長変化を測ってそれを適当に波長 0 に外挿すれば強度の運動学的値を得ることができる。

図2はこれを検討した実験結果を示す(本庄, 北村, 1957). 二波近似によれば $\log I - \lambda^2$ の関係は直線になるはずで, 実測値はこの関係をほぼ満たしている. しかし Hoerni が指摘した systematic な相互作用の影響はこのような Debye 環の強度の場合も考慮しなければならない. ところで, 二波近似で省略した残りの波の効果を繰込む Bethe の方法によると, $\lambda D \rightarrow 0$ に外挿した強度にこの繰込み項が残ることになり, 動力学的効果はすべてこの極限で消えるであろうという直観的な予測と矛盾する結果を導く(三宅,



第2図 NaF の Debye 環の強度の波長変化

1959). この点の疑問を解決し, さらに一般に動力学的効果の著しい model case としての電子線回折のいろいろの問題を処理するため, 多くの反射の相関をとり入れた本来の形で動力学的理論の解が得られることが望まれた. この問題は透過の場合に対して最近藤本(1959)と藤原(1959)とによって互に独立な形でほぼ完全に解かれた.

藤本の理論は Bethe の理論のもとづいている. Bethe の理論の一般的な解を求めることは Lamla (1938), Fues-Wagner (1951) などによっても試みられていたが, 彼等は正攻法でまず結晶内に可能な波の場を決める手段をとったため, 多元の永年方程式をとく困難から, 結果の見通しが悪かった. 藤本は Niehrs-Wagner (1955, 1959) によって与えられた方法でこの困難をさけ, 散乱マトリックスを展開することにより, 多重反射を考慮した回折強度を λD の級数で現わすことに成功した.

藤原は Bethe の理論と異なるつぎの方法によった. 散乱の問題に対する波動方程式の一般解はグリーン函数を用いて積分方程式の形で与えられる. この積分中に現われる散乱体の場所場所の波動函数を入射平面波で近似する Born の第1近似が運動学的理論である. イテレーションの方法で逐次近似を進めれば動力学的効果が組込まれる. この方法は数学的な困難から従来試みられていなかったが, 藤原は故 Artmann が結晶内の第1近似の波動函数を Fresnel 回折波として与えた表現を踏み台とし, それを修正, 拡張し, 任意の段階の近似まで解くことに成功した. その結果は, たとえば n 次の近似解は可能な n 回のあらゆる多重反射を経て一つの反射方向に向かう平面波の重畳の形で表現される. さきに Cowley と Moodie (1957, 1958) は結晶を二次元的な散乱体の積重ねとし, その Fresnel 回折を逐次追跡する手続で, 多重反射の効果を考慮する理論をたてた. 藤原の理論はその改良拡張になっており, 藤本の理論と等価なものである. 藤本, 藤原の理論は $\lambda D \rightarrow 0$ において強度が運動学的な値に近づくことを保証し, また, Friedel 則の背反が一般に動力学的効果として現われることを示す. 飼沼はこれらの理論のもとづいて, 動力学的効果による Friedel 則の背反を, X 線回折の異常分散による Friedel 則の背反と同様に,

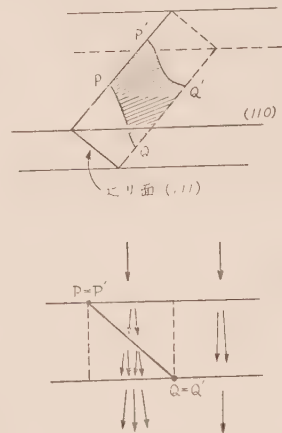
結晶の絶対構造の決定に利用できることを示した。(1959)

基礎的研究として以上とやや異なる系統の 1. 飼沼 (1955) による菊池図形, 2. 吉岡 (1957) による結晶の複素電位, 3. 高木 (1958) による温度散漫散乱の三つの理論的研究も重要である。飼沼の研究は Laue (1935) が試みて成功しなかった菊池図形の動力学的理論を完成したもので、菊池による初歩的な理論では説明できない菊池帯その他をよく説明し、後に上田 (1954) らによって確められた菊池線の副極大を予言したものである。写真 4 の複屈折の二重斑点に強度の不同があることは、X 線の Borrmann 効果と類似の現象で、周期的な吸収場を与える結晶の複素電位を仮定すれば説明されるが (本庄、美浜、1954)、吉岡は非弾性散乱のはねかえりとして複素電位が現われることを理論的に証明し、さらに平均内部電位の計算値と実測値の不一致なども説明した。最近飼沼 (1959) と協同して温度散乱がさらに大きな効果を与えることを指摘している。方向性をもつ温度散漫散乱の観察では、Finch, Wilman (1937) 後に Charlesby (1939) がこれに加って行ったアントラセンなどの有機化合物に対するものが、X 線回折のこの種の効果の観察に先だつものとし注目されるが、高木の研究は単結晶劈開面などによる反射回折図形に現われるさらに特異な方向性散漫散乱に関するもので、動力学的効果を含むこの温度散漫散乱を摂動の方法で扱い、主要な観察事実を説明することに成功した。

3. 応 用

電子線の応用は多種多様にわたっているが、ここには多少の偏りをゆるしていただいて、まえがきでのべた意味で筆者の興味をひく研究をあげるにとどめよう。

回折効果による電子顕微鏡像の異常としては、回折波が対物レンズの絞りでさえぎられるため弯曲した膜の傾斜の等しいところに沿って出来る縞はもっとも簡単に理解できる。これを調べるのにいろいろの回折波による結像を観察する方法は他にさきがけて伊藤兄弟 (1953) によって試みられた。写真 3 の等厚干渉縞は回折効果による異常としてやや複雑なものである。写真 5 は格子転位の研究として重要な Hirsch らの不銹鋼の薄膜についての観察の一部である。この膜を斜めに切るより面 (111) に拡がった半格子転位は、複屈折効果による一種の等厚干渉縞を生ずる (図 3 参照)。回折効果による異常な像としてもう一つ興味があるのは、上田が光石と長崎による石墨の像に最初に見出した Moiré (波紋) 像である (1951)。一つの結晶による回折波 \mathbf{K}_0 が、それとわずかに異なる面間隔をもつか、同じ面間隔でもわずかに方位の異なる第 2 の結晶でもう一度回折され、最初の入射波 \mathbf{K}_0 とわずかに方向の異なる波 \mathbf{K}_1 を生ずると、 \mathbf{K}_0 と \mathbf{K}_1 の干渉によって大きな間隔の縞模様ができる。(写真 6)。これは直観的に 2 枚のすだれ重をねたとき現われる大きな波紋と同様に考えられ、すだれの目の狂いとその波紋の目の狂いと



第 3 図

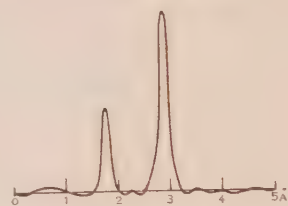
なって現われるように、直接はわけて見えない結晶格子の転位を Moiré 像に見出すことができる。

写真7はMenterによる白金、銅-フクロシヤニンなどの結晶格子面の直接観察をわが国の電子顕微鏡によって再現したものである。これらの物質の結晶構造解析はRobertsonらによってX線で詳しくおこなわれているが、そのFonrier像とこの写真を比較することは、顕微鏡の方法と回折の方法が同じ波動光学の原理で結ばれた互に相補的な関係にあることを明瞭に示す。数百個の回折線の測定強度から、困難な位相推定を行って得られたFourier像は、分子を構成する原子1個1個まで分解して見せるが結局は平均構造しか与えない。一方写真7に添附した回折図形に現われている数個の回折線の自衛的な合致で得られた顕微鏡像は、この分子が2個ずつならぶ結晶格子の一方の格子目をかろうじて分離し得たにすぎないが、これには局所的な異常の格子転位が一目瞭然見出せる。この図のような格子像についてはなおつぎの注意が必要である。この縞模様をつくるには回折波と透過波は同程度の強度をもつはずで、この結像過程には当然動力学的回折効果が含まれている。運動学的には3次元格子の同じ格子面について異なる反射は同時に起こらないが、実際は2次の回折波も同時に寄与し、基本格子の半分の周期が現われることがある。これはsystematicな相互作用によるもので、実際の内部構造と直接は対応しない。

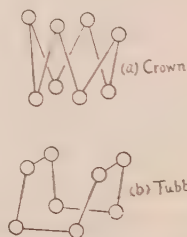
電子線回折と高倍率の電子顕微鏡観察を併用した重要な研究例として東北大学小川研究室の規則格子合金の位相反転による超格子構造に関する研究があげられる。電子線回折によるこの超格子構造の研究は最初Raether(1952)が手がけたが、小川らは各種合金についてこれを発展させた。その結果、基本格子斑点のまわりにも位相反転周期の衛星斑点が見出されて、この周期による原子配列の変調が結論され、鋭い衛星斑点を示す位相反転周期と基本周期が整数比からはずれていることから、2種類以上の整数倍位相反転周期が均一にまざっていることが結論されたが(写真8)、この後の結論は位相反転周期の直接観察によって確められた(写真9)。

図4は標準的な試料 CCl_4 の結果によって、最近の気体分子構造解析の精度を示すものである。このような精度により、たとえば久しく議論のわかれていたシクロオクタテトラエン C_8H_8 の構造が二つの立体模型(図5)の中Tubb型に決められる(Karle, 1952)など多くの成果があげられている。さらに最近は電子計算機による計算の迅速化がはかられている。

同じ方法の液体、非晶質への応用では i) 高木による液体の液相の研究、(1953, 1956)、ii) 紀本(1953)森本(1958)による面心立方型金属微粒子の異常構造の研究、iii) 栗山ら(1957, 1959)による金属研磨層の研究がすぐれている。(i)は反射法の困難を巧に処理し、蒸



第4図 CCl_4 の動係分布函数
 $r = 1.766, 2.885 \text{ \AA}$ の山は C-Cl, Cl-Cl 距離に相当する。山の巾から熱振動の振幅はそれぞれ、 $0.060, 0.068 \text{ \AA}$ とさまえる。

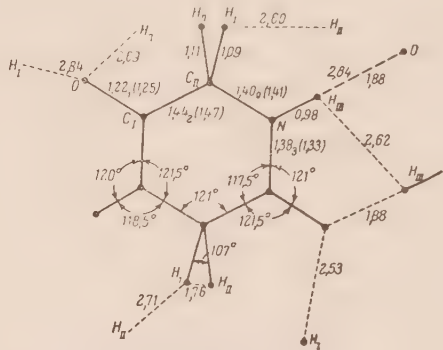
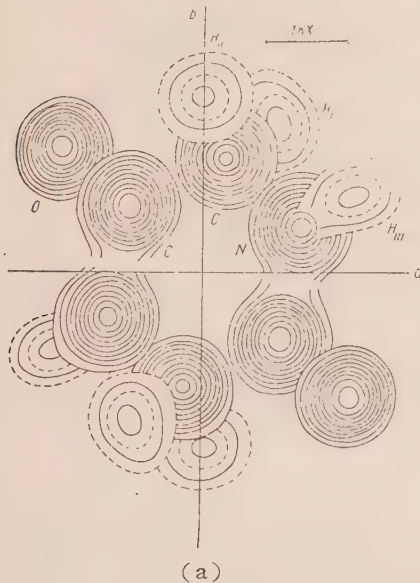


第5図 C_8H_8 の模型

着膜の著しい過冷却を利用して、動径分布函数の広い温度範囲の変化を追跡した。(ii)は Germer, White (1941) が見出した強度異常を積重ねの乱れによって説明し、精しい強度測定を行って乱れの起る確率、熱振動、歪の効果などを解析した。(iii)は反射法による限界から論争を残したままになっていた研磨層の研究に終止符をうったもので、透過法により、いわゆる Beilby 層が結晶粒の微細化と同時に歪をうけた液相に近い原子配列になっていることを示した。

まえばきでのべた結晶構造解析に対する電子線回折の利点に、最初に注目したのはソ連の Lashkarev-Ushiskin (1933) である。彼等はそれによって塩化アンモニウムの水素位置の検討を試みた。Pinsker (1949) は久しく埋もれていたこの先輩の研究に脚光をあて、Vainshtein らの協力を得て構造解析を精力的に促進した。彼等の研究については、英訳された Pinsker の著書の消衰効果に対する強引な楽観説と、たまの国際会議で英文の原稿に発表された華ばなしい結果という尾ひれだけしか知られなかったために、懐疑的な批判が多かったが、Vainshtein の著書に詳しく解説された全貌を見ると着実な進歩をおさめていることがわかる。Vainshtein (1952) は電子線回折と X 線回折による Fourier 像の山の高さや、構造因子決定の誤差にとまらう原子位置および各点の電位あるいは電子分布の値の決定の誤差を原子番号、温度効果と打ち切りの効果を見積る因子をなどパラメーターとして簡単に決める方法を与えている。これにもとづいて、本来逐次近似的な結晶構造解析は場合により反射強度が数十%の誤差を含んでも可能なことを見極め、实际的で無難な強度測定

法により相当複雑な構造まで扱っているのがソ連の研究の特徴である。図 6 は代表的なジケトピペラジンについて Vainshtein の解析結果を示す。傾斜繊維図形の観察によって 294 個の独立な構造因子を決めて得



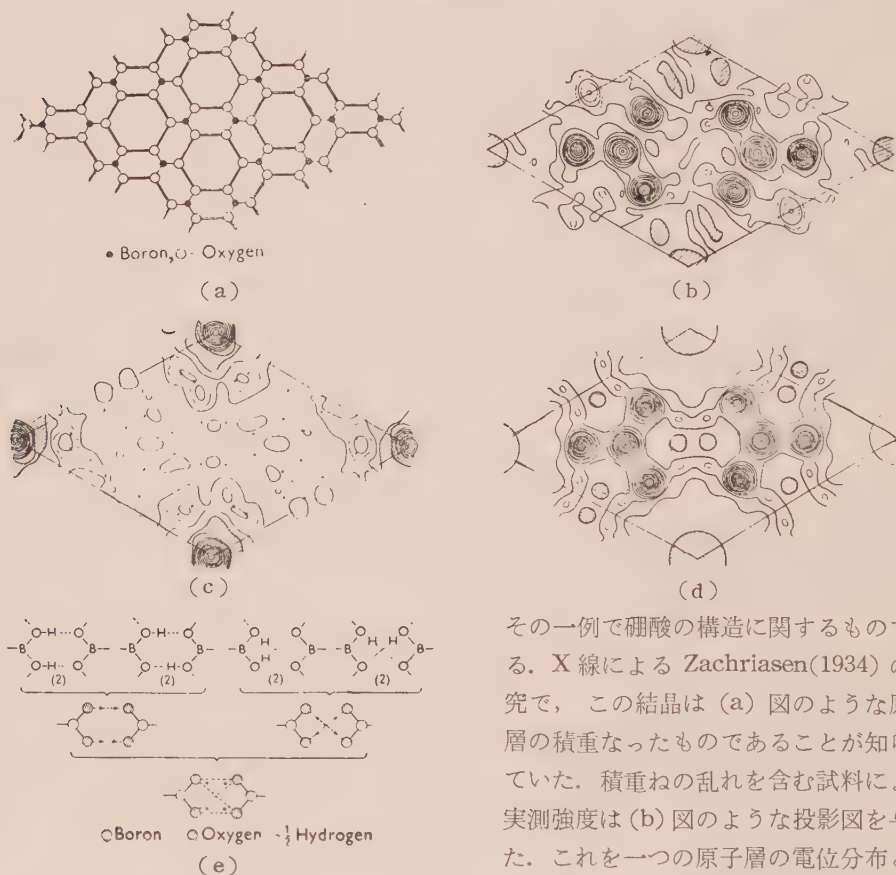
第 6 図

た 3 次元 Fourier 合成から、分子 1 個に相当する部分を取り出したのが (a) 図である。(b) 図に原子間距離、結合角の数値と Corey の X 線回折の結果との比較を示す。この結果の信頼度指数は 20% である。Vainshtein は上の方法と別に、3 次元 Fourier 像が一

般化した2次元 Fourier 像の合成であることを使う誤差評価の方法を与えている。これらの方法で見積られる, C, N, O の位置の誤差は 0.007 \AA , H 位置の誤差は 0.03 \AA である。ソ連ではこの外に含水重金属塩化物, 水和亜硝酸, 塩化アンモニウム, 半導体合金, パラフィン, 重金属窒化物, 炭化物さらに最近は粘土鉱物などの構造解析が行われている。

Cowley(1953~1956) の結晶構造解析は, すでにのべた N- 図形による新しい強度測定法の外に, Fourier 変換のいろいろの関係を巧みに利用している点が特徴である。図 7 は

第 7 図

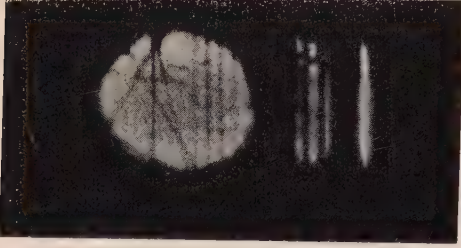
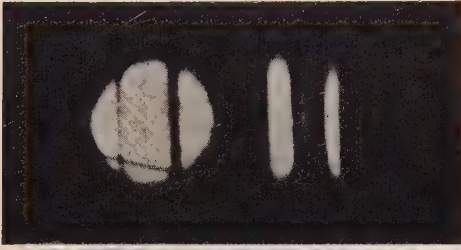


その一例で硼酸の構造に関するものである。X 線による Zachariasen(1934) の研究で, この結晶は (a) 図のような原子層の積重なったものであることが知られていた。積重ねの乱れを含む試料による実測強度は (b) 図のような投影図を与えた。これを一つの原子層の電位分布と積重ねにおける原子層の代表点の投影分布

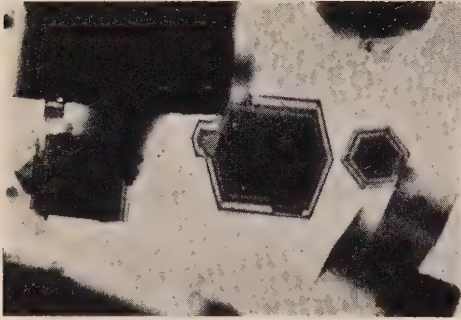
を表わす函数のたたきこみ (convolution) とみなし, たたきこみの定理によって逐次近似でこれらの函数を分離して得られた最終結果が図 (c), (d) である。(d) の水素位置は (e) に示す 8 つの配位の共鳴構造として説明される。Cowley はさらに, 強度の冪の適当な加減を Fourier 変換して得られる変成 Patterson 函数によるピークの尖鋭化, 2 次元的な N- 図形から立体構造を導くステレオ投影の方法などを考案し, アルミナの変態, 塩基性炭酸鉛, 石墨の塩化含浸生成物などの構造を解析した。

写真説明

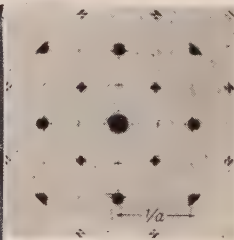
1. 雲母膜による K.M. 図形 (Kossil-Möllenstedt)
2. ステブナイト膜の高分解能電子線図折図形 (上田 et al.)
(b) は (a) の枠でかこんだ部分を拡大したもの
3. MgO のサイコロ型粒子に現われた等厚干渉縞。(日比)
4. MgO CaO のサイコロ型煙粒子による複屈折斑点群。(本庄, 美浜)
5. 不銹鋼薄膜の電子顕微鏡像。半格子転位による縞模様を示す。(Hirsch et al.)
6. 硫化銅薄膜の Moiré 像, 格子転位の存在を示す。(橋本)
7. 銅フタロシヤニンの格子像, 間隔 9.6 \AA 。中央に格子転位が現われている。右下の斑点はこの像の結像につかわれた電子線による図折図形。(阪田)
8. Au-Cu 合金の規則格子による図折図形。 $\frac{1}{5} - \frac{1}{a}$ 間隔であらわれているのは位相反転周期による斑点。(小川 et al.)
9. Au-Cu 合金の位相反転周期 (20 \AA) の電子顕微鏡像 (小川 et al.)



1

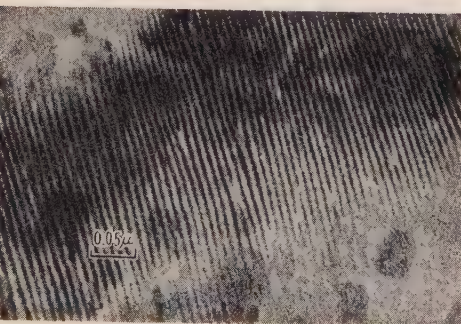


3

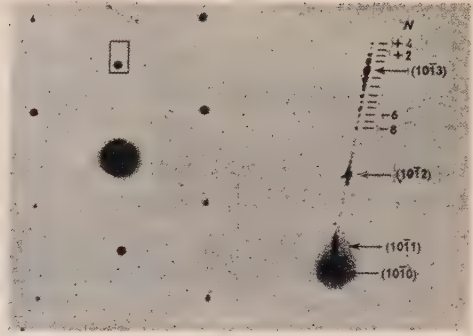


8

← 5



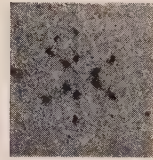
6



(a)

(b)

2



MgO (220) 斑点

(a)



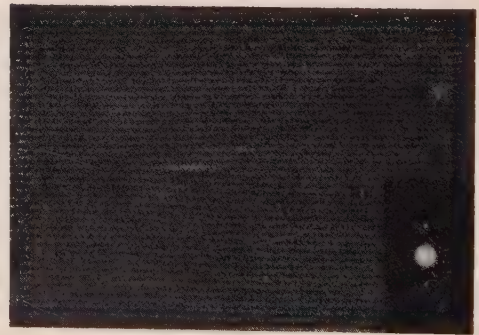
(200)

(111)

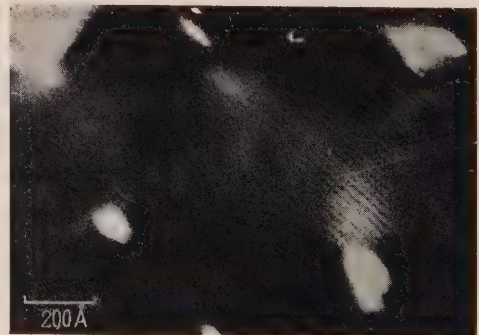
CaO

(b)

4



7

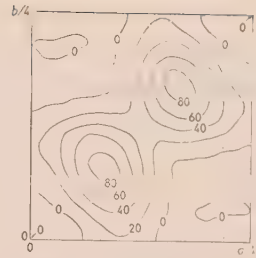


9

最近わが国でも構造解析が二三行われた。いずれも Debye 図形の強度測定により簡単な構造しか扱っていないが、それ相当に興味ある物質をえらび、また動力学的効果に対する関心が深い伝統から、消衰効果処理する具体的方策をとったことなどに特徴がある。図8は低温でできる立方晶系の氷の水素が普通の六方晶系の氷の中と同じように、O-O 結合上の二つの位置を統計的に占めるとする Pauling の模型に従うことを示す結果である(本庄, 島岡, 1957)。長倉は1次消衰効果を消去するのに Wilson の強度統計を使う方法を考え、これによつて Ni_3C 中の炭素の位置を決めた。桑原(1959)は波長変化による消衰効果の除去法を塩化アンモニウムに適用し、イオン化の程度の検討などを行った。

Finch-Wilman-Charlesby が観察した散漫散乱は、熱振動のために格子構造による回折条件がゆるめられ、分子構造因子による強度分布がそのまま現われたものと見做せる。引伸した天然ゴムの分子構造をこれによつて検討した Fisher (1948) の研究は独特なものとして注目される。

最近たまたま筆者自身電子線回折について別に解説する機会をもち、また全般的には、Raether の近著、各方面の応用については網羅的な橋本氏の近著がある。個々の問題のさらに詳しい解説や文献についてはこれらの著書を参照されたい。



第8図 立方晶系の氷のO-O結合間の水素位置を示す. 電位分布 Fonrien 像. 山の高さは大体水素原子 $\frac{1}{2}$ 個分に相当する。

参 考 書

Raether, H. : Elektroneninterferenzen. Handbuch der Physik. B. 32 (1957).

橋本初次郎 : X線結晶学上第9章「電子線の応用」丸善, 昭和34年。

本庄 五郎 : 「電子線回折」; 物性物理学講座12巻第2章共立社, 昭和34年。

日本結晶学会誌 II, 1, (1960)

粘土鉱物結晶構造研究の最近の進展

中 平 光 興*

粘土鉱物結晶構造研究は、それ等鉱物が天然には主として粉末状にしか産出しないと云う事実によって大きな制約を受けて来た。構造決定の大部分はX線粉末法により、従ってそれから生ずる曖昧さは避けがたいものであった。時にX線単結晶法の適用出来る程度の

* 東京大学理学部鉱物学教室

大きさのものを得た場合でも、それ等単結晶自身の内包する著しい繊維組織のため、事情は構造解析と云う点に於いてはそうたいしては改善されない。こうした困難に拘わらずこれ等構造の基本的概念を確立したのは Pauling であり⁽¹⁾、現在に到る多くの解析はすべてこの概念を基礎として行われた。それは簡単に次の様に要約される。

粘土鉱物の多くは一般に層構造をもちその構造単位である層は、主として珪素をかこんだ酸素の tetrahedral layer とアルミニウムその他を中心とした酸素（及び水酸基）の octahedral layer の結合した複合層であり、その結合の仕方に二種類ある。その一つは一つの tetrahedral layer が一つの octahedral layer と結合したもの、もう一つは二つの tetrahedral layer が一つの octahedral layer を間にはさんで結合したものである。多くの粘土鉱物学者によって前者は一般に二層構造、後者は三層構造とよばれている^(註)。これ等の複合層（以後これを構造層と呼ぶ）は互いに積み重なって一つの構造を作り、その場合、層間は構造層内部の陽イオンの置換関係、電荷の分布状態等に支配されて、アルカリ、アルカリ土類、水、水滑石層等に占められそれぞれの鉱物を形づくる。従って構造の決定はこれ等構造層の何等ひずみのない理想的な構造をもとに、それ等が互いに積み重なる仕方を決定することにあつた。

事情がこうである以上は、従来粘土鉱物の X 線の研究の非常に多くの部分は、単結晶法による、より詳細な構造の解明と云うよりも、むしろ大体の構造をもとにした X 線粉末写真の解釈と鉱物の同定と云う面に努力が集中され、この方面のデーターの集成は戦前すでに膨大なものとなっていた。

ところが戦争中或いは以後に於ける X 線光学の進歩、X 線による解析技術の発展、そして又電子顕微鏡、電子回折法の進展は従来の粉末法データーそれ自身についても、又構造層それ自身の構造の詳細についても種々の点に於いて再検討を必要とする多くの問題を提起し、粘土鉱物の主として構造を中心とする分野の研究は云わば一つの新しい時代に入ったと云われるべき段階となった。主に戦前或いは戦争中のデーターをもとにした Brindley 編の“X-ray identification and crystal structures of clay minerals”は最近その殆んど全篇にわたって書き直されている。今ここに要約しようとするのはこれ等の諸問題についてそれ等の起った歴史的な順序よりもむしろ論理の順を追って解説を試み、更にその内包していると思われる問題の提起される助けとしようと思うのである。問題は太別して、格子自身の問題を主とするものと、構造層の構造の詳細を解明するものとにわけられる。勿論この両者は互に関連してははっきりとは分離する事は出来ない。ここには記述の便宜上、構造層の積み重ねの問題、層自身の問題の順を追うことを試みる。

〔註〕 この二層、三層構造は簡単に 1—1、2—1 構造と略記され粘土鉱物の構造を基礎にした分類法に利用されているが、最近イギリス、ヨーロッパの一部の学者の間には更にこれに加えて 2—2 構造を対比する試みがある。之は例えば chlorite 類のように 2—1 構造層相互の間に brucite の様なもう一つの octahedral layer をもつものに云われるのである。が然し之は却って多少の混乱を導入する様に筆者は考える。1—1 或いは 2—1 と云う場合、tetrahedral layer と octahedral layer の間ではそれがお互いに独立ではなく酸素イオンが共有されて一つの複合層を構成しているに反して、2—2 の場合そのうち一つの octahedral layer つまり brucite のそれは上述の意味に於いては他から独立であつて共通な何物も持たないからである。

(a) 層積み重ねの無秩序——層に平行な方向.

序でのべた各構造層の積み重ねは第一に構造層最外部の原子間の相互作用、第二には層内部の構造の、隣りの層に対する影響に依って規定される。そして後者の影響の非常に弱い場合には、構造層最外部の酸素乃至水酸基の hexagonal な配列に基因して、一つの積み重ね方に対して隣り合った層が互いに $\pm \frac{1}{3}b$ だけずれて積み重なってもエネルギー的に殆んど差異はない。換言すればこうした積み重ねのずれを生ずる可能性が非常に多い。この事実は非常に多くの粘土鉱物に於いて見出されている。戦前すでに Hendricks はその mica 及び cronstedtite 等の研究に於いて⁽²⁾ワイゼンベルグ写真の $k \approx 3n$ (n は整数) の指数をもつ逆格子線に色々の程度に continuous scattering の伴われることに着目してこれ等結晶に上述の変位が不規則に起っていることを指摘しており、又 Brindley 等は Kaolinite 鉱物の数多くの粉末写真に見受けられる line-broadening や profiles が単に結晶粒子の大きさの違いのみによっては説明し得ないことに着目して kaolinite 鉱物にもその層の積み重ねに於いて上述の乱れが様々の程度に内包されていることを示した⁽³⁾。更に筆者達は粉末試料のみしか得られない場合、その個々の結晶粒子の平板な性質を利用して orientated aggregates をつくり、単結晶の c^* 廻転に相当する繊維図形を得て、粉末写真に於いて尚お多少の曖昧さを残す上述の現象の確認を試みた⁽⁴⁾。こうして現在に於いては粘土鉱物の大部分は多かれ少なかれこの種の乱れを持っていることが確認され、更に halloysite や montmorillonite に於いてはその層の積み重ねは単に $-\frac{1}{3}b$ の変位にとどまらず、殆んどすべての種類の変位を含み、本質的には二次元結晶格子を形成していると考えられている。

(b) 層に直角な方向の積み重ねの秩序——無秩序に関して.

Montmorillonite はその層間の水が外界の湿度に対応してその量を変化する。多くの場合一つの crystallite の中の層間水はある層間では単分子層、他では二分子層として分布し、crystallite はこれ等の不規則な集合である。つまり層間距離の異ったものが不規則に積み重なって一つの crystallite を形成している。こうした場合これ等の層による X 線散乱の総合効果つまり観測される層間距離はどんなものであるか。これに関して Hendricks 等は水の散乱能を一応無視して計算を試み、つゞいて Brown 等はそれを実際により使い易い形に変形し⁽⁶⁾、之が現在広く粘土鉱物学者により使用されている。且つ又これ等の計算にもとづく便利な表も発表されて広く使用されているのである⁽⁷⁾。

今、互いに異った層——仮りに A 及び B 層とする——がまじり合って一つの crystallite を作る場合、その積み重なり方に簡単のため一つの層の隣りの層との関係だけを考え、よりはなれた層に対する影響を考えないと、問題は次の様に要約出来る^(註)。

今二種類の層が同じ量だけあってその一つについて他の種の層が重なる確率を p と

〔註〕 是等の問題をふくめてより一般的な場合について、前述の Hendricks と共に Jagodzinski, Méring, 柿木等の研究がある。⁽⁸⁾

すると、 $p=1$ のときはその *crystallite* は *ABAB*……と云った積み重ねとなり観測される層間距離は $A+B$ となる。 $p=0$ ならば之は二つの *crystallites* に分離し A と B とがそれぞれ別個に観測され、 $p=0.5$ ならば上述の *random mixture* となって A と B との中間のものが観測される。それぞれの詳細の議論は今この綜説の範囲外であるが、天然に見出される粘土鉱物には上のいずれの場合も、又その中間に属する種類のものもしばしば発見されているのである。これ等の鉱物は混合層鉱物とよばれ、特に $p=1$ 或いはそれに近く *long spacing* を示すものは規則的混合層と云われている。

こうした混合層鉱物の概念は Grunner の *vermiculite* の研究や Hendricks の同様な研究の中に古く見出されるが⁽⁹⁾、実際に戦後多く見出されている。例えば規則的混合層に属するものとしては Stephen and MacEwan の *chlorite-swelling chlorite*, Bradley の *pyrophyllite-vermiculite*, 須藤等の *chlorite-montmorillonite* その他多くの例が見出される⁽¹⁰⁾。例えば上述の須藤等は蔵田鉱山の *fire clay* 中に *kaolinite* を伴って約 29.8\AA の底面反射をもつ鉱物を見出し、且つこの反射は同時にその高次反射と思われる $14.7, 10.3\text{\AA}$ 等のものを伴うこと、その他色々の性質を検討して、之の *crystallite* が 15.4\AA の厚みをもつ *montmorillonite* の層と 14\AA の厚みをもつ *aluminian chlorite* とも称すべき層との規則的な交互の積み重りからなると解釈している。

この様に戦後多くの混合層鉱物が発見され粘土鉱物学上の数々の興味ある問題を提起しつつあるが、同時に X 線結晶学の面に於いてもこうした色々の型の混合層鉱物の示す X 線散乱現象の解釈は色々の問題を内包しているのである。従来一般にこうした鉱物の研究は、まずその所謂 *long spacing* の発見された場合その鉱物の生成環境その他から考えて妥当と思われる色々の構造層を考えてその規則的な積み重ね、換言すると前述の $p=1$ に相当する場合を考えて解釈を試みることにあった。実際多くの例はこの方法によって可成りの確かさをもって議論される。然しながらデーターのより詳細な検討は天然にはこうした場合のみは起らないことを示しており、是らの解釈に対して多くの人々が色々の試みを企てているのがこの問題に対する現状である。その最も典型的な例はあらかじめ混合層の各構成要素を想定して——例えば *montmorillonite* (二分子層の水を含む場合 15.4\AA) と *illite* (10\AA)——そのまじる割合、上述の p の値等を変えた色々の場合、底面反射のおこるべき位置、強度をあらかじめ計算した表を作っておき、これと実際の観測を照合してみする方法である。

是等に対して MacEwan 等はちがった層間隔をもつ構造層が一つの *crystallite* の中に分布する仕方を観測される底面の回折線のみを利用して判断する方法を提起している⁽¹¹⁾。その詳細については前記文献が参照すべきであるが、要約するとこれは液体その他非結晶物質に於ける原子の動径分布函数を求める方法を、層の構造はすべて同じでその積み重ねの間隔——層間距離のみが異ると仮定して、適用したものである。今層 m が層に直角方向の小さな線要素 dl_m にあるとき層 n がそれから R_{mn} だけはなれた dl_n にある確率を $co(R_{mn})$ とすると、結局この確率函数 w と観測される諸量との間には

$$w(R) = \sum_s \frac{a}{\pi} \frac{I_s}{|F_s|^2} \cos \mu_s \cdot R$$

と云う関係が導かれる。ここに μ は普通の場合同様 $4\pi(\sin\theta)/\lambda$ であり、観測される強度 I_s は

$$I_s = \int_{\mu_s - \delta\mu}^{\mu_s + \delta\mu} I d\mu$$

で定義され、積分は回折線の全 profile を含む小さな範囲で行われる。

之は本質的には一次元の Patterson 函数とも云うべきものであって、これから前述の色々の方法にくらべて、より直接的に、今我々の問題としている結晶は(1)如何なる層間隔をもった層が(この場合層自身の構造は同じか、極めて類似したものと仮定する)(2)どんな割合でまじり(3)且つどんなつゞき方で、つまり完全に不規則か、完全に分離してか、或いはその中間のどれかである、かを判断される。MacEwan は構造層が大体 mica 類似のものであるとして色々の実例についてこの方法の妥当性を立証した。且つ又構造層が可成り異ったものである場合、例えば montmorillonite-chlorite の混合層の様な場合、計算に含まれる層構造因子を前者のそれとすることに依っておくる誤差は、層間距離の決定にはあまりひびかず、二つの層のまじる割合の判断に影響することを示した。いずれにしてもこの方法はこうした混合層鉱物の X 線粉末写真の解釈に出来るだけ仮定の数をへらそうとする試みの一つである。

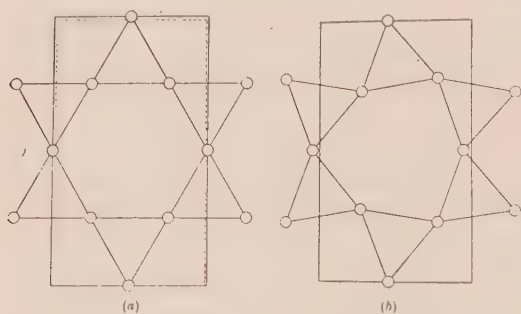
上にのべたことは粘土鉱物の識別に最も多く利用される底面反射についてであり、そのため所謂 orientated specimens が利用される。このことは底面反射だけが抽出され且つ何等かの反射が底面によるものかどうかを知るのに非常に有効であるが、その反面こうした混合層鉱物のもつもう一つの重要な面即ち例えばそれが *A* 及び *B* と云う二種類の積み重ねの層の規則的に交互に積み重なっているものであるならば、その層に平行な方向に見た規則性はどんなものであるかを知る手がかり、つまり底面以外の反射の多くを失わす。不思議なことにこうした混合層鉱物の層に直角な方向の秩序——無秩序の問題に関連した層に平行方向のそれについての議論は従来殆んど見受けられないのである。然しながら今こうした混合層鉱物に於いて同種の層間の相互作用より異種間のそれがはるかに強くその結果層に直角方向の規則性を生ずると考えれば、これに基づく層に平行方向の積み重ねの規則性をも生ずるであろうことは容易に想像される。事実これ等多くのものの底面反射以外のものについてみれば単に所謂二次元格子的な反射のみならず可成り sharp な三次元的な反射も多く見出され、之等は単に不純物に基因するとのみは考えられず少くとも(a)でのべた程度の規則性をもつものであり、今後この方面の研究は混合層鉱物の研究の発展に大いに寄与するものがあるであろう。困難はこれ等鉱物を純粋な形でとり出せない多くの場合があることである。

更に混合層鉱物が何等かの鉱物の二次的に変化して出来たものである場合、これ等もとの鉱物の構造殊にその中の陽イオンの分布等はそれより生成される二次鉱物の構造に大きな影響をもつであろう。この方面の研究の開拓はより一般的には DeVore によって試みられつつある⁽¹²⁾。

(c) 構造層内の歪んだ構造

序に於いてのべた様に、粘土鉱物の結晶構造の決定は理想的な形で考えられた構造層がどんな工合に積み重なっているかを決定することにあつた。原子座標はこの構造層を構成している歪みのない正四面体、正八面体を測定される格子常数に合うようにのびぢみさせて層全体には何等の歪みも生じないように決定される。実際に於いて大体の構造はこれで充分であつたが、詳細にそのX線回折像を観察するとこうした理想的構造よりの多少のずれが発見される。例えば muscovite の回折像には非常に弱い反射ではあるがその空間群には禁制されている反射が見出される。この構造の詳細は未だ確立されてはいないがすでに古く Hendricks 等はそれが何等かの歪みを内包しているであろうことを予想している。(13)

今たとえば kaolinite 鉱物の a -, b - 週期を考えてみると、kaolinite については、 $a=5.15 \text{ \AA}$ $b=8.95 \text{ \AA}$ であるが、一方理想的な Si-O 層に於いて Si-O, O-O の距離をそれぞれ 1.62 \AA 及び 2.65 \AA と仮定するとこの層の週期は $a=5.30 \text{ \AA}$, $b=9.17 \text{ \AA}$ となる。



第1図 Min.Mag., 31(1958)より

第一図 (a) に於いて実線で示されたのがそれであつて実際の kaolinite のそれは点線で示されている。そして Si-O 層の週期をこの実際の週期に一致さすにはそれぞれの四面体を第一図 (b) に示すように回転することによって之が達成される。実際 kaolinite 鉱物については dickite について Newnham 及び Brindley, kaolinite について Brindley 及び

Nakahira に依つてこのことが明らかにされた(14)。且つ又 kaolinite に於いてこの種の回転や傾斜こそが理想的な (a) 図の構造よりは導き得ない三斜晶系に属する構造の α 角を生ずる原因であることが明らかになった。

より一般的に云うと、今大きさの異つた二つ或いは三つの層が結合して一つの構造層を作る場合、それ等の異つた大きさの間に何等かの妥協が行われなければならない。これは二つの方法で行われる。その一つは上述の様に層を構成する正四面体や正八面体の回転、傾斜によることであり、他は層全体が彎曲することである。後者については後述するが、この前者に於いて回転の程度等はそれを構成する陽イオンの大きさや置換関係に左右され、

同時に大きさの異なるイオンが同一層に分布される場合—例えば mica 類における Si と Al—これ等イオンのその層内に於ける分布の秩序—無秩序の問題に密接な関連をもっている。粘土鉱物の格子常数の精密な測定的重要性がこゝに再び浮び上つて来るのである。これ等に関して Bradley はこうした異つた大きさのイオンの分布状態の、格子常数と化学組成との関係にもつ意義を強調している(15)。こうした層自身の歪んだ構造は現今まで可成り多くの粘土鉱物に見出されてきている。例えば Mathieson 及び Walker の vermiculite, Zviagin の celadonite, Steinfink の chlorite 及び Takéuchi 及び Sadanaga の xanthophyllite 等があり、粘土鉱物ではないが Takéuchi 及び Donney の hexagonal CaAl_2Si_2

O, にも同様のことが見出される。(16)(註)

(d) 構造層の彎曲

Serpentine 鉱物はその理想的な化学成分は $H_2Mg_3Si_2O_{10}$ である。これは非常に大きさの違った Si-O 層と Mg-OH 層とが結合したものである。こうした場合複合層はたゞその層が彎曲することに依って存在し得るであろうとは古く Pauling も指摘しているが(1), 事実この鉱物の一種である chrysotile はこの彎曲の結果結晶自身が管状であることを, Aruja, Whittaker はその X 線的研究に於いて, 又 Bates 等はその電子顕微鏡的研究に於いて示している(17)。一方こうした繊維状の chrysotile に対してむしろ板状の serpentine があり、之に於いては Mg 或いは Si の Al による置換, 或いは (Si, Al)/(Mg, Al) の割合が可成り高いと云う化学組成上の特徴が對比される。このことは Hess, Smith 及び Dengo, Nagy 或いは Roy 夫婦が議論している。こうした化学成分の変化は複合層を構成する二種の層の大きさが上述の Si-O, Mg-OH の層に於ける程大きくなく複合層が彎曲する程度が少ないのである。

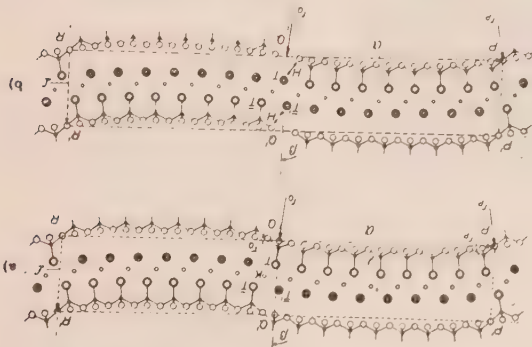
こうした彎曲に関連して層に平行の超格子構造のあることを主として a 周期が約 43.5 \AA である Mikonui の antigorite について多くの人々により議論されている。serpentine 鉱物を構成する chrysotile の多くの変種及び antigorite の分類上の議論は今この綜説の範囲外であるが(例えば之については Whittaker 及び Zussman の The characterization of serpentine minerals by x-ray diffraction, Min. Mag., 31, 107 (1956) を参照されたい), antigorite の層に平行方向の超格子構造は電子顕微鏡像に於いて面白い光学縞を示す点極めて興味あるものである。Onsager, Zussman 及び Kunze 等は antigorite の

X線単結晶解析にみられる a 軸に沿った超格子反射のあることに着目して、第二図に示した様な一種の「波打った構造」を提案している。そして図に於ける P より R までは 43.5 \AA の a 周期に相当するのである。Kunze は更にこうした格子構造をもつものの X 線回折効果についての議論をすすめている。

一方こうした超格子構造が電子顕微鏡像にこの週期に相当する間

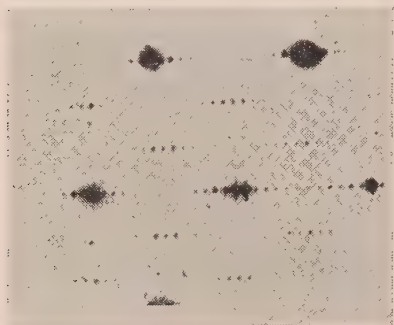
隔をもった光学縞として観測されることが色々の例について知られ、その電子光学的解釈は例えば Cowley 等によって試みられたが(20), 上述の antigorite についても Brindley,

(註) 筆者はこれまで理想的な型に対してこうした回転等を含む層を「歪んだ層」と云って来たが、言葉の真の意味に於いてこの構造が歪んだ構造であるかどうかはわからない。たゞ便宜上極めて対称的な理想型に対して、歪んだ構造と云うにすぎない。



第2図 Z. Krist., 111 (1956) より

Comer, Uyeda 及び Zussman が満洲産 Yu Yen Stone についての電子顕微鏡並びに電子廻折的研究を行って見出している⁽²¹⁾. 第三図及び第四図に示すのはそれであって第三図はイタリアの Antigorite 産の antigorite の示す電子回折像で a に平行に



第3図 Acta Cryst., 11(1958)より



第4図 Acta Cryst., 11 (1958)より

超格子反射を明瞭に示している. Yu Yen Stone についても同様の回折が示され, この場合は約 100 \AA の週期である. 之に対応して第四図に示すような光学縞がその電子顕微鏡像にみられその fringes の間隔が約 100 \AA に相当するのである.

Chapman 及び Zussman は更に各種の antigorites についてそれ等の電子回折に見られる超格子反射と顕微鏡像にみられる光学縞の対比を検討し, それ等に次の様な週期のあることを確認した⁽²²⁾.

picrolite (之は繊維状に産出する antigorite であるが, 各繊維自身は管状ではない.) Taberg 産, $16 \sim 19 \text{ \AA}$, その他の picrolite, Antigorite 産 antigorite 及び Yu Yen Stone のあるもの, $35 \sim 45 \text{ \AA}$ 及び大部の Yu Yen Stone $80 \sim 110 \text{ \AA}$.

この様に antigorite に於いてその「波打った構造」は, その複合層の構造が大きさの異った二つの層の間の妥協としての弯曲の結果であり, 而もこの弯曲が一つの方向に連続的に起って逐には一つの管状構造を作るに到らず, ある点で不連続なつながりを生じて全体としての何等かの歪みより解放されようとするものであろう. これに関しては更に, kaolinite 鉱物の形態とその電子回折像との関係に於いて言及することとする.

前述したように大きさの異った層が結合する場合, 複合層内部の正四面体や正八面体の回転や傾斜が起る一方, 又層全体の弯曲もこの妥協を達成する一つの方法に違いない. そしてこの両者は一つの鉱物に於いて同時に起り得ることは, antigorite について Kunze の研究⁽¹⁹⁾に見られるのである.

(e) 管状の格子について

chrysotile が管状の構造をもつことは前述したが, kaolinite 鉱物である hydrated halloysite や halloysite もその多くは同様であることを Bates 等はその電子顕微鏡的研究で示し, その管状となる原因を Si-O 層と Al-OH 層の大きさの違いに求めた⁽²³⁾. 更に本庄等はこうした hydrated halloysite の管状結晶の電子回折像は一種の回転写真に

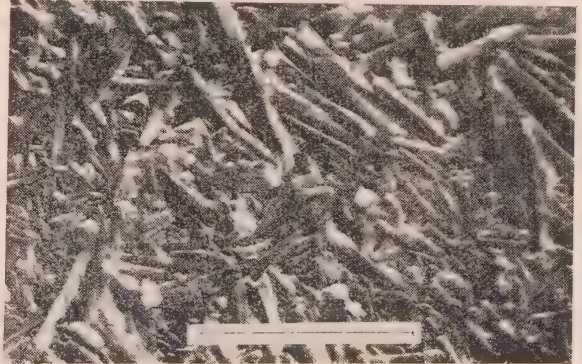
相当すると考えてその回折像よりある種のものにむしろ dickite に似た二つの構造層の規則正しい積み重ねをもつものであると結論した。(24)

こうした管状の結晶の示す X 線散乱効果については Jagodzinski 及び Kunze 並びに Whittaker 等の研究⁽²⁵⁾ のあることはよく知られているが、更に前述の chrysotile についてその密度や保温性の問題とからんでこの管の内部の問題が議論され、且つ又 X 線反射の詳細な検討が Whittaker 等によりなされている。

第五、六図は J. J. Comer 等により撮影された Wendover (Utah) 産の halloysite の電子顕微鏡写真であるが、それには短冊形のものから管状のものに到る色々の形が見受けられる。之と同じ傾向は Brazil の Lio Grande 産のものに見出され、これについて筆者はその形と電子回折の対比を試みたが⁽²⁶⁾、要約すれば本庄等の記載した回折像と同様のものが一見管状と思われるものに見出されると同時に、之等の試料や更に多少弯曲状を示す短冊形のものに約 35 \AA 程度の a 週期を考慮して指数づけられる反射も見出されるのである。これに関連して第六図の管状結晶の断面のあらわれているものの中には、その断面が管状と云うよりも多少弯曲した平面より成る多角形をしているものも亦多く見出されることは注目すべきである。未だこの halloysite については前述の様な光学像は見出されていないが、何等かの超格子構造があるのかも知れない。



第 5 図 Wendover の halloysite (J. J. Comer)



第 6 図 Wendover の halloysite (J. J. Comer)

最後に電子顕微鏡による粘土鉱物一般の研究の利害について一言する。序にのべた様に粘土鉱物は天然には粉末状にしか得られずその X 線の研究は殆んど粉末法にたよらざるを得ないが、その電子回折法（こゝでは selected area microdiffraction を指す）はその単結晶をとり上げることによって、これ等結晶の格子の問題、ひいては構造の解析に入り得る可能性のあるに反して、一方ではそれが真空中で操作されるため、粘土鉱物の多くにとって重要な役割をする層間の水がこの状態に於いては失われることである。事実例えば hydrated halloysite のその X 線回折像に見られる 10 \AA の加水状態を示す底面反射は電子回折に於ては脱水状態を示す 7.2 \AA として多くの場合現われる。従って是等鉱物の研

究はそれがX線，電子線双方の面から検討されてより確かな議論が進められるものと筆者は考える。

文 献

- (1) Pauling, L., Proc. Nat. Acad. Sci., U.S.A., **16**, 578(1930)
- (2) Hendricks, S.B., Am. Min., **24**, 529(1939)
Hendricks, B., Phys. Rev., **57**, 448(1940)
- (3) Brindley, G.W. and Robinson, K., Trans. Faraday Soc., **42(B)**, 198(1946); Trans. Brit. Ceram. Soc., **46**, 49(1947)
- (4) Nakahira, M. and Iwai, S., Congr. Geol. Int., Compt. Rend. Dix-Neuvieme Session, Alger 1952, p.35; Acta Cryst., **5**, 699(1952)
- (5) Hendricks, S.B. and Teller, E., J. Chem. Phys., **10**, 147, (1942)
- (6) Brown, G. and Greene-Kelly, R., Acta Cryst., **7**, 101, (1954)
- (7) Brindley 編: X-ray identification and the crystal structures of clay minerals.
- (8) 例えば
Jagodzinski, H., Acta Cryst., **2**, 201, 208(1949)
Méring, J., Acta Cryst., **2**, 371(1949)
- (9) Grunner, J. W., Am. Min., **19**, 557(1934)
Hendricks, S.B. and Jefferson, M.E., Am. Min., **23**, 851(1938)
- (10) Stephen, I. and MacEwan, D. M. C., Clay Min. Bull., **1**, 157(1951)
Bradley, W. F., Am. Min., **35**, 590(1951)
Sudo, T. et al., Jap. Journ. Geol. Geograph., **24**, 71; Nature, **173**, 261(1954)
- (11) MacEwan, D.M.C., Kolloid-Z, **149**, 96(1956); **156**, 61(1957)
MacEwan, D.M.C. and Amil, A.R., Kolloid-Z, **162**, 93(1958)
- (12) DeVore, W., Proc. 6th Nat. Conf. Clay and Clay Mins., 26(1957)
DeVore, W., J. Geol., **64** 13(1956)
- (13) Hendricks, S.B. and Jefferson, M.E., Am. Min., **24**, 729(1939)
- (14) Newnham, R.E. and Brindley, G.W., Acta Cryst., **9**, 752(1956)
Brindley, G. W. and Nakahira, M., Min. Mag., **31**, 781(1958)
- (15) Bradley, W.F., Proc. 6th Nat. Conf. Clay and Clay Mins., 18(1957)
- (16) Mathieson, A. McL, and Walker, G.F., Am. Min., **39**, 231(1954)
Zviagin, B.B., Soviet Phys.(Crystallogr.), **2**, 388(English ed.)1957
Steinfink, H., Acta Cryst., **11**, 191 and 195(1958)
Takéuchi, Y. and Sadanaga, R., Acta Cryst., **12**, 945(1959)
Takéuchi, Y. and Donnay, G., Acta Cryst., **12**, 465(1959)
- (17) Aruja, E., Min. Mag., **27**, 65(1944)
Whittaker, E.J.W., Acta Cryst., **6**, 747(1953)
Bates, T.F., Sand, L.B. and Mink, J.F., Science, **111**, 512(1950)
- (18) Hess, H.H., Smith, R. J. and Dengo, G., Am. Min., **37**, 68(1952)
Nagy, G., Econ. Geol., **48**, 591(1953)

- Roy, D.M. and Roy, R., *Am. Min.*, **39**, 340 (Abstract) (1954)
- (19) Onsager, L., *Brit. J. Appl. Phys.*, **3**, 281(1952)
- Zussman, J., *Min. Mag.*, **30**, 498(1954)
- Kunze, G., *Zeit., Krist.*, **108**, 82(1956), **110**, 282(1958) **111**, 190(1959)
- (20) Cowley, J.M., *Acta Cryst.*, **12**, 367(1959)
- (21) Brindley, G. W., Comer, J. J., Uyeda, R. and Zussman, J., *Acta Cryst.*, **11**, 99 (1958)
- (22) Chapman, J. A. and Zussman, J., *Acta Cryst.*, **12**, 550(1959)
- (23) Bates, T.F., Hildebrand, F.A. and Swineford, A., *Am. Min.*, **35**, 463(1950)
- (24) Honjo, G. and Mihama, K., *Acta Cryst.* **7**, 511(1954)
- (25) Jagodzinski, H. and Kunze, G., *N. Jahrbuch f. Min.*, 95(1954) 及び 113(1954)137 (1954)
- Whittaker, E.J.W., *Acta Cryst.* **7**, 827(1951); **8**, 261(1955), **8**, 265(1955) 及び **8**, 726(1955)
- (26) Nakahira, M., *A.P.I. Report*(Feb.-Apr..1959), (unpublished).



〔トピックス〕

固相における化学変化の結晶学的研究

——G. M. J. Schmidt 博士の研究をめぐって——

大 崎 健 次*

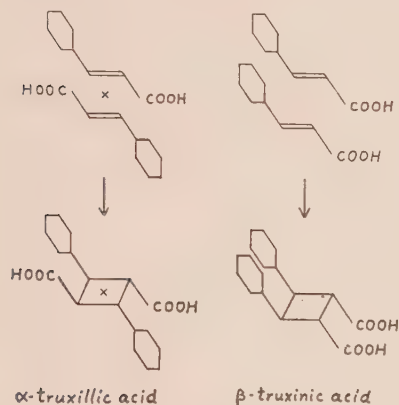
固相における化学変化の研究にX線結晶学の方法を応用しようという試みはそう古いことではないが、はっきりした結論を得た例は少い。物理的变化——相転移をも含めて——のほうは遙かに研究も進み、成果も多くあげられているが、それもおおむね隣接原子の相対的な移動が十分小さな場合に限られている。この様な研究の背後にある困難について、G. M. J. Schmidt 博士のグループの仕事について述べながら、考えてみたいと思う。

私が参加した 1958 年 1 月、Prof. Schmidt の研究室では幾つかのテーマが並行して進められていたが、その一つに solid-state reaction というのがあった。cis または trans cinnamic acid ($C_6H_5-CH=CH-COOH$, 桂皮酸または肉桂酸) の種々の誘導体の結晶に紫外線を照射すると、あるものは二重結合のところで会合して二量体をつくるが、あるものはこの変化を起さない。Prof. Schmidt はこれに対して次の様な仮説を立てた。これら誘導体の結晶の中で変化を起すものに於ては、その結晶の中で隣接する二つの分子に属する $C=C$ 結合の中に十分に近接した対があって、紫外線によって励起せられると、この二重結合が開いて $C-C$ からなる四員環を形成し、二量体の分子が出来上る。それに反して、この様な変化を起さない結晶では $C=C$ 結合が限界距離以上に離れていて、結晶自体が壊れるほどの原子の大運動があらかじめ行われないう限り隣接分子の $C=C$ が会合を起すに十分なだけ近寄ることができない、というのである。更に一步を進めて、励起を受けてから、実質的な化学変化が起きるまでに、これに関与する原子は必要の最小限の運動しか行わない——少くとも隣接原子との位置の交換などという様な大変化は起らない——と仮定して、次の様な重要な推論に到達した。“隣接する一対の $C=C$ 結合が結晶格子の対称中心で結ばれた対であれば、会合によって生じた二量体分子もまた対称心の性質を持たねばならない。それ以外の場合、例えば隣接する $C=C$ 対が、らせん軸などの様な対称操作や結晶格子の並進によるものであるとか、又は結晶学的に全く独立な二つの $C=C$ が偶然近寄っていてそれらの間に会合が起る様な場合には、一般に中心対称的な二量体は作らないであろう。”

これらの仮説に対する実証を得るために最初にとり上げられた問題は、trans cinnamic acid の結晶における光化学的二分子会合の研究であった。trans cinnamic acid には安定な α 型と準安定な β 型の二相が知られていて、前者に紫外線をあてて得られる二量体は有機化学者によって既に構造の確立せられている α -truxillic acid であることが融点

* 大阪大学理学部

測定によって確かめられた。^{*} 他方、後者からは有機化学者が β -truxinic acid と名付けた物質が得られたことが、やはり融点測定法で確かめられた。そして α 型の *trans* cinnamic acid については、三次元の資料にもとづく X 線解析の結果、結晶の対称心を挟んで中心間の距離 3.9 \AA という $C=C$ 結合の対が存在することが明らかにせられた。これは都合の良い事実であった。他方、 β 型の結晶については、結晶の週期のうち最短のものが 4 \AA であることから、少くともこの方向に隣り合う二つの分子の間では会合体を作る可能性があり、その様にして得られる二量体は β -truxinic acid の様なものであることが予



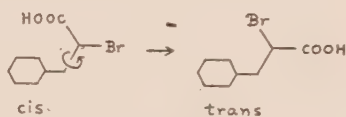
第 1 図

言せられる (第 1 図)。ところが、実は β 型 *trans* cinnamic acid の光化学的变化はそう簡単ではなく、かなりの量の α -truxillic acid が生ずることがわかった。このものの生因については、現在のところ *trans* cinnamic acid において知られている $\alpha \rightarrow \beta$ の相転移が副次反応として起るためと考えられているが、 β 型の結晶の中に、格子の週期によるもの以外にも、たとえば対称心を挟んで 4 \AA 内外の距離をもつ $C=C$ の対が存在しないと断言できない。之に関しては、この反応の更に詳しい検討と、 β 型の結晶構造自体の解析とが計画せられて居り、既にある程度進んでいるものと想像せられ

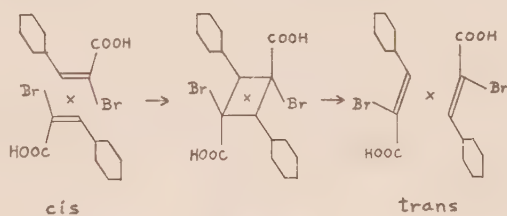
る。

私自身が最初にとり上げた問題もやはり之と関係のある問題であった。 α -bromo-cinnamic acid の融点 121° のものが日光の照射によって融点 131° のものに変化する反応はこの物質の *cis-trans* 異性化によるものであることは既に

1903年に明らかにせられているが、第 2 図に示した様に $C=C$ 結合が一時的に励起せられて単結合となり、その周りに $-CBr \cdot COOH$ の群が回転するという機構は、水溶液内での異性化には考えられても、結晶内では起る異性化のメカニズムとしては考えにくい。ところが上述の二分子会



第 2 図



第 3 図

合の研究で得られた智識から、第二の機構が示唆せられた。第 3 図に示した様に、結晶内

^{*} このものゝ結晶学的研究は、この分子がそれ自身対称心を有することが殆んど確実であるにも拘らず、対称心をもたない結晶をつくる（こんな例は他にもある）という不幸な事情のために簡単には結論が出せなかった。

で対称心を挟んで隣接する二つの cis 型分子が一時的に会合して二量体を作り、それが再び分解することによって、二つの trans 型分子が生ずると考えれば、このほうは結晶内でも無理が少い。ただ、cis 型結晶内で十分に近い C=C の対が存在しさえすればよいわけである。構造解析の結果、cis 型結晶中には中心距離 4.3 Å の C=C の対が存在することが示された。

これで一応目的は達せられたわけであるが、もしかしたら、反応が確かに結晶格子の中で起ったという直接的な証拠が得られるかもしれないと考えて、単結晶試料に光をあてゝ生ずる変化をワイセンベルグ写真で追跡した。生成物の trans 型分子が単結晶に近いほど高度の配列をもって結晶して来たのには驚ろかされたが、両型の格子定数があまりにも違っているので、結局この場合は、もとの結晶内の原子がほんの僅か移動しただけで反応が完結する様な所謂 pseudomorphic transformation ではなく、生成物は再結晶の過程をへて出来たものでなければならぬという結論に達した。そうだとすればつまり pseudo-morphic な変化でない限り——出発物質と生成物質との結晶構造を較べてみても無意味である。そればかりでなく、反応は出発物質の結晶格子の中で起った——格子が壊れてから後でなく————ということの直接の証拠も得られなかった。結局確実な結果としては、我々が仮定した様な変化が起るのに都合のよい原子配列が出発物質の結晶格子内に見出された、というだけに止まった。この様な結論しか得られなかったのは、元来 X 線解析の方法は結晶内で原子が規則正しい配列をしていることを利用して発展しえたものだからであって、規則的配列からのズレの小さい時にだけ種々の取扱いが出来るにすぎないからである。この様な困難を避けるには、他の物理的・化学的方法を併用すると共に、試料としてもうまい例を見付けることが大切であろう。

文 献

- G.M.J. Schmidt, Acta Cryst. **10**, 793(1957)
 J. Ladell, T.R.R. McDonald & G.M.J. Schmidt, *ibid.* **10**, 794(1957).
 E.D. Eanes & G. Donnay, Z. Krist. **111**, 368(1959).

日本結晶学会誌 **II**, 1, (1960)

鉄の 3d 電子数について

小 村 幸 友*

1957 年 M. I. T. で行われた結晶物理の国際学会で Weiss と De Marco¹⁾ は X 線の研究によって遷移金属の原子に localize している 3d 電子数をしらべた結果を発表した。彼らによれば f.c.c. や h.c.p. の Cu, Ni, Co については 3d 電子数はほぼ自由原子の基底状態から予期された値であるのに b.c.c. の Fe, Cr については夫々 2.3, 0.2 と

* 大阪市立大学理学部

自由原子の場合より遙かに低い電子数である。もしこの結果が正しいものであれば、鉄の磁性に関する考えを全く変更しなければならない。既に Mott, Stevens²⁾ や Lomer, Marshall³⁾ らは Weiss, De Marco の結果に基づいて新しい理論を提出している。4. 併し Weiss らの結果に疑問をもつ人も多く、例えば Bell 研究所の Batterman⁵⁾ は金属鉄の粉末試料を使って反射強度を測定し之から求めた原子構造因子が自由原子について計算された値と一致すると報告している。これは Weiss らの先の結論と全く相反するものであるが、之に対し Weiss と De Marco⁶⁾ は Batterman と同一試料を用いて追試し彼らの結論を再確認している。これらの研究に対する批判は阪大渡辺教授⁷⁾ によってなされている。富家, Nathans, 筆者ら⁸⁾ も Fe₃Al 単結晶の X 線反射強度測定によって鉄の 3d 電子数決定を試みたので第一表に上記三者の実験法の長所, 短所を要約して記した。

第一表 三者の実験の比較

	Weiss, De Marco 1)	Batterman 5)	Komura, Tomiie, Nathans 8)
試料	単結晶 (Cu, Ni, Co, Fe, Cr)	粉末 (Cu, Fe)	単結晶 (Fe ₃ Al)
使用 X 線	0.49 Å, 0.709 Å (Mo), 0.9 Å	1.937 Å (Fe), 0.711 Å (Mo)	0.711 Å (Mo), 0.355 Å
反射線	基本格子線	基本格子線	規則格子線
測定法	面反射	面反射	透過
測定器	G M 計数管	比例計数管	シンチレーション計数管
強度値	絶対値	相対値	絶対値
消衰効果	大	小	小
表面粗度	有	小	無
分散の補正	小	大	小
温度因子	単	単	Fe 及び Al
其他の因子	—	選択配向	規則度 S

Weiss と De Marco は金属の単結晶を用いて希望の面を切り出してその面反射による積分強度を絶対値で測定し、これに種々の補正を加えて鉄の原子構造因子を算出した。そしてこれからアルゴン殻の寄与を差引いた残りを 3d 電子によるものであるとして、その数を 2.3 と算定した。この実験で最も大切な補正は消衰効果と表面の粗さの影響であろう。Weiss らは先ず反射線の rocking curve の巾からモザイクの分布が $\frac{1}{2}^\circ$ 位であると見積って二次の消衰効果は僅小であるとし、一次の消衰効果はその影響が余り大きくない時には $I_{exp} = I(1 - AK^2\lambda^2)$ で表わされることから——ここに K は偏光因子, λ は X 線の波長—— 0.49 Å, 0.709 Å, 0.9 Å の三種の X 線を用いて強度を測定し I_{exp} を $K^2\lambda^2$ について plot し $\lambda=0$ に外挿して消衰効果のない場合の f^2 を求めた。この場合短波長を用いることによって照射角 θ が段々小さくなってくるので表面の粗さの影響が入ってくると考えられるが、その算定は極めてむづかしい問題であろう。事実最近 Nathans から受取った私信によると Weiss と De Marco は彼らの鉄の試料の表面に酸化膜を見出し、その被膜を取去って改めて測定を繰返してみた所先の実験結果とは違って f^2 の $K^2\lambda^2$ に対する直線の勾配が殆んど 0 になってしまった——消衰効果のないことを意味する——と

云うことである。この一事をもってしても Weiss らの提案した方法は一つの試みではあるが技術的には極めてむづかしいことが判る。

一方 Batterman は冷間加工した粉末試料を用いることによって消衰効果を除去したと考えられる状態で積分反射強度を測定しようとした。彼は試料調製に当って 12 万 pound/inch² までのプレス及びボールミールによる冷間加工をして消衰効果及び表面の粗さの影響を細心にしらべ更に粉末試料をかためた際の選択配向についても考慮を払っている。彼はその実験で表面粗度の影響を出来るだけ小さくする為に実験の主な部分には $Fe K\alpha$ 線を用い Parratt, Hempstead⁹⁾ の方法に従って分散の補正を行った。この点は Weiss と De Marco⁶⁾ が指摘している様に吸収端に極めて近い X 線を使った場合の Hönl の補正は現在の理論が定量的に十分正しい値を与えるかどうか疑問である。Batterman の方法が反射強度の相対値による測定であり又 Weiss らの云う如く粉末試料においてさえ 12 % 程度の消衰効果があったり、選択配向を起しやすい NaCl を絶対強度に換算するための標準試料の一つとして使った点など Batterman の実験にも色々不備な点がある様に思われる。

富家, Nathans, 筆者らは薄い板状単結晶 ($t=0.0141$ cm) を用い透過法によって測定を行ったが之は上に述べた表面粗度の影響を完全に除く為である。Fe₃Al を試料として選んだ理由は

(i) Nathans, Pigott, Shull¹⁰⁾ の中性子線による磁気散乱の実験からその規則格子にある鉄原子の 3d 電子状態は金属鉄の場合と大差ないことが知られていること。

(ii) その規則格子線 (superlattice line) の X 線による構造因子は

$$F^2 = 16S^2 \left\{ \left(f_{Fe}^{Ar} + f_{Fe}^{3d} \right) e^{-B_{Fe} \left(\frac{\sin \theta}{\lambda} \right)^2} - f_{Al} e^{-B_{Al} \left(\frac{\sin \theta}{\lambda} \right)^2} \right\}^2$$

——但し f_{Fe}^{Ar}, f_{Fe}^{3d} は夫々鉄のアルゴン殻及び 3d 電子の寄与、 S は規則度——で与えられるのでその強度は基本格子線 (fundamental line) に比して著しく弱い。従ってこれらの規則格子線では消衰効果の影響が僅少であると予想される。事実 $MoK\alpha$ 線とその半波長による構造因子の観測値が殆んど同じであることからこのことが確められた。

(iii) 規則格子線では上式に見られる様に鉄のアルゴン殻の寄与 (f_{Fe}^{Ar}) の一部が f_{Al} で相

第二表 Fe と Fe₃Al の反射線比較

Fe	Fe ₃ Al
	(111)
	(200)
(110)	(220)
	(311)
	(222)
(200)	(400)

殺されて 3d 電子の寄与が金属鉄の場合よりも大きく現われる。

(iv) 第二表の様に $\frac{\sin \theta}{\lambda} = 0.345$ までをとっても Fe₃Al では金属鉄に比してより多くの反射線が観測できるし又金属鉄の最も内側の (110) より更に θ の小さな所に (111) (200) の規則格子線が現われるのでより詳細な情報が得られる等である。

金属鉄の代りに合金を使ったことにより以上の様な利点があったが又一方規則度 S^2 (奇数次, 偶数次の反射について夫々) や Fe 及び Al の二つの温度因子 B_{Fe}, B_{Al} を決定した

り Al の電子状態についての知見を得なければならぬ等の不利な点もあった。これらのうち S^2 と B_{Fe} , B_{Al} については次の様な方法で求めることが出来た。即ち中性子線の核散乱断面積は Fe, Al について既によく知られており又その散乱角に対する依存性がないことを利用して、規則格子線と基本格子線の核散乱強度比 (I_{111}/I_{220} , I_{300}/I_{220} 等) から $S_o^2 = S_e^2 = 0.75$ を得た。又温度因子についても基本格子線や規則格子線相互間の核散乱強度比 (I_{440}/I_{220} , I_{222}/I_{111} 等) から $B_{Fe} = 0.345$, $B_{Al} = 0.450$ と決定出来た。Al の電子状態については実験的証左を得ることは困難であるが $\sin \theta / \lambda$ の大きい所——(311) 以上——では色々な電子状態による f_{Al} の値には実際上差が認められない。たゞ (111), (200) に関しては Al, Al⁺, Al⁺⁺, Al⁺⁺⁺ の夫々の原子構造因子についての Freeman¹¹⁾ の最近の計算値をそのまま利用した。第三表にはこの様にして観測された F^2 値を $S^2 = 0.75$ で割

第三表 Fe₃ Al における構造因子の観測値と計算値

hkl	$\sin \theta / \lambda$	F_{hkl}^2		F_{hkl}^2	
		観 測 値	計 算 値	(3d 電子 6 個)	(3d 電子 2.3 個)
111	0.1495	2060±100	Al	2397	1267
			Al ⁺	2425	1287
			Al ⁺⁺	2516	1354
			Al ⁺⁺⁺	2658	1459
200	0.1726	2000±100	Al	2235	1259
			Al ⁺	2243	1264
			Al ⁺⁺	2292	1302
			Al ⁺⁺⁺	2389	1375
311	0.2863	1270±60		1425	955
222	0.2990	1220±60		1348	917
511	0.4486	609±30		692	536

った値 (完全な order に normalize した値) を F_{hkl}^2 (観測値) として、 $f_{Fe}^{Ar} + f_{Fe}^{3d}$ に自由原子を使った場合及び Weiss らの提出した 2.3 個の 3d 電子を有する場合 (この時 f_{Fe}^{3d} としては Freeman, Wood¹²⁾ が計算した $f_{Fe}^{3d}(\alpha)$ を用いた) について夫々計算された F_{hkl}^2 と比較して掲げた。この表から見て明かに観測値は Weiss らの唱えたモデルによる計算値とは遙かにはなれ、むしろ自由原子に非常に近いことを示している。更に観測値を基礎にしてこれからアルゴン殻及び Al の寄与を引去って 3d 電子数を実際に求めてみると 5.0 ± 1.0 なる値を得る。勿論現在の段階ではこの数は精度の高いものとは云えないが 2.3 とは遙かに異っている。

この実験を通じて我々は鉄の各原子に局在している 3d 電子数は Weiss らの云う様に小さな数でないことを相当はっきり証明した訳であるが尚我々の場合、合金を使ったことによってその鉄の電子状態が金属鉄の時と全然変化がないかどうか疑問が残る。Nathans

からの私信によれば Weiss と De Morco の所属する Watertown Arsenal の Chipman は再び Batterman と同じ様な方法を用いて鉄の粉末試料で実験を試みている様であるし、我々も更に金属鉄の薄板試料の透過法によって改めて同様の実験を行いたいと思っているので、程なくこの問題に対する最終的な結論も出るであろう。終りに我々の実験に当って Fe_3Al 単結晶試料を提供して下さった東大近角教授に感謝の意を表します。

文 献

- 1) R.J. Weiss J.J. De Marco : Rev. Mod. Phys. **30** (1958) 59.
- 2) N.F. Mott, K.W.H. Stevens : Phil. Mag. **2** (1957) 1364.
- 3) W.M. Lomer, W. Marshall : Phil. Mag. **3** (1958) 185.
- 4) 永宮健夫 : 岩波書店「科学」 **29** (1959) 478 参照.
- 5) B.W. Batterman : Phys. Rev. Letters **2** (1959) 47. 及び B.W. Batterman : Phys. Rev. **115** (1959) 81.
- 6) R.J. Weiss, J.J. De Marco : Phys. Rev. Letters **2** (1959) 148.
- 7) 渡辺得之助 : 日本物理学会誌 **14** (1959) 468.
- 8) Y. Komura, Y. Tomiie, R. Nathans : Phys. Rev. Letters **3** (1959) 268.
- 9) L.G. Parratt, C.F. Hempstead : Phys. Rev. **94** (1954) 1593.
- 10) R. Nathans, M.T. Pigott, C.G. Shull : J. Phys. Chem. Solids **6** (1958) 38.
- 11) A.J. Freeman : Acta Cryst. **12** (1959) 261.
- 12) A.J. Freeman, J.H. Wood : Acta Cryst. **12** (1959) 271.

日本結晶学会誌 II, 1 (1960)

X 線回折における Pendellösung fringe.

高 木 佐 知 夫*

回折の dynamical theory によれば, Laue case は結晶内で入射波と一つの格子面によるその反射波とは相互に一定の位相関係をもち, 結合して一つの波動場(wave field)を作っている。

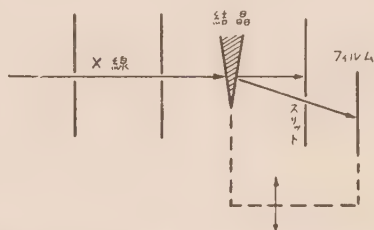
反射波が一種類のときは, このような波動場が二つでき, その重ね合せが結晶内に生ずる実際の波動を表わす。これら二つの波動場に属する入射波あるいは反射波の波動ベクトルは入射面に平行な成分がそれぞれ相等しく, 垂直な成分はわずかに違った値をもつ。そこでそれらの重ね合せによってできる波動の, 入射波または反射波のみの振巾は一種の空間的な唸りを示し, 入射面からの深さによって振巾の最大値, 最小値が交互に繰返して周期的に起る。入射波については入射面の位置が最大で, 反射波ではその位置が振巾 0 である。このような波動の解を Ewald は Pendellösung と呼んだ。(1)

* 東京大学教養学部

Pendellösung の存在は電子回折については、電子顕微鏡像の「等厚縞」の観察によって実証されたことはよく知られている。^{2,3)} 電子顕微鏡の明視野像は入射波に連なる透過波によって作られるから、結晶の厚さが場所場所で違う場合には、像は射出面で入射波の振幅が最大になるような厚さの点では黒く感光し、最小になる点では白くなり、結晶の等しい厚さの点を連れた黒白の fringe を生ずる。例えばくさび形の結晶では、くさびの端に平行な縞を生ずる。

X 線についても同じことが期待されるが、最近加藤-Lang によってこの Pendellösung fringe のみごとな写真が発表された。⁴⁾ これは Lang によって発展させられ、結晶内の個々の dislocation をみるのに用られる projection topograph⁵⁾ と同じ方法でとられたもので、実験の配置は第 1 図に示す通りである。

X 線は紙面に垂直なりボン状で、スリットは Bragg 反射波のみが通過するように置いてある。スリットは固定して、結晶とフィルムを同時に同じ速度で図に示す方向に動かす。フィルム上に出来る像の各点は結晶の射出面の各点に対応し、そこで反射線強度の強弱がフィルム上に再現される。写真の例を第 2 図に示す。これは Si 結晶の 111 反射によるものである。縞の巾は反射の構造振巾、くさびの角、Bragg 条件からのはずれ、反射面の幾何学的条件などで定まる。これらのうち Bragg 条件からのはずれは正確に定めにくいが、これを一応 0 と仮定して、^{*}) 縞の巾から構造振巾を求めることができる。求められた値は現在知られている計算値との間に 4~5% 程度の系統的誤差があるが、加藤-Lang はこの原因がつきとめられれば、この方法で反射強度を測定することなしに 1% の精度で構造振巾が求められるであらうと述べている。



第 1 図



第 2 図

なおこの方法は結晶が X 線回折の立場からみてどれほど完全であることを示す簡単な手段を与える。LiF についての結果から、grain boundary の附近の distorsion は boundary のごく近傍に限られていることが示される。またこの方法は X 線回折の dynamical theory において通常採用する仮定が本質的な点では満足なものであることを示す点にも意義がある。

文 献

- 1) P.P. Ewald, *Handbuch der Physik*, 23/2, p. 290 Berlin, Springer, 1933.

^{*}) これには理由があるようである。それについての詳細は今後の発表に期待する。

- 2) R.D. Heidenreich, Phys. Rev. **62**, (1942) 291.
- 3) 上田良二, 日本物理学会誌, **7**, (1952) 146.
- 4) N.Kato, A.R.Lang, Acta Cryst. **12**, (1959) 787.
- 5) A.R. Lang, Acta Cryst. **12**, (1959) 249; J.Appl.Phys.

図版説明

第1図

加藤・Lang の実験の配置 (Acta Cryst. **12**, (1959) p 787 Fig.1)

第2図

Si の 111 反射による Pendellösung fringe (Acta Cryst **12** (1959) p 788 Plate 23.Fig 3.)

日本結晶学会誌, II,1, (1960)

硝酸アンモンにおける分子回転

新 中 康 弘*

硝酸アンモン (NH_4NO_3) の相転移に関する研究は多いが, ここでは紙数の関係もありその硝酸基の高温における回転的挙動に焦点を合はせてみよう. 硝酸塩を NaNO_3 , KNO_3 , NH_4NO_3 , RbNO_3 , CsNO_3 , TlNO_3 と列挙するとその研究は何れも古く一様に高温における NO_3 の回転を報じている. (尤もその中 RbNO_3 , CsNO_3 の Cubic Phase における回転を最近 U.Korhonen¹⁾ は否定している.) この回転の研究を従来の粉末試料の X 線解析の方法から離れて, 単結晶を作製し, そこから回転に基因する X 線散漫散乱を得て再検討しようとする試みが最近硝酸アンモンについてなされた. この NH_4NO_3 は表(1)²⁾ の如き多様な相転移を示し, 予想される水素結合, 回転との関聯性は興味深い.

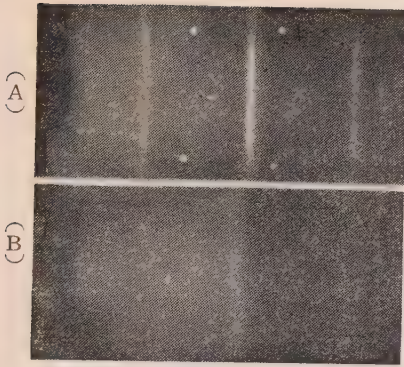
第 一 表

温度 °C	169.5	125.2	84.2	32.3	-18	
相	Liq.	Cub.(I)	Tetra.(II)	Orthorhom.(III)	Orthorhom.(IV)	Hex.(V)
Metastable Transition				(II) ←————→ (IV)	~50°C	

ここで回転が問題となる相 (I), (II) の単結晶は相転移が結晶の破壊を伴うため夫々次の方法によつて得られた. (I) 相は硝子細管に封入された試料の融液からの徐冷によつて, (II) 相は Metastable Transition (IV)→(II) が single crystal transformation である特性を利用して作られた.

(1) Tetragonal Modification (II) 通常の Laue-Bragg 散乱, 格子振動の散漫散乱以外に顕著な散漫散乱が観測³⁾ され, 第1図(A)[Ni-filtered $\text{CuK}\alpha$, Laue 写真]にみ

* 山口大学文理学部

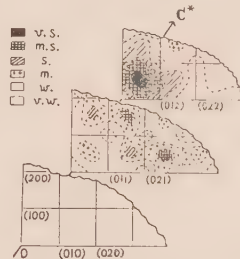


第1図 Laue, Ni-filtered $\text{CuK}\alpha$.
(A) : Tetragonal(NH_4NO_3),
(B) : Cubic(NH_4NO_3).

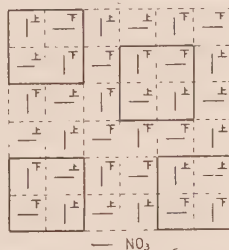
隣接同志同じ向きを取ろうとする束縛が強く約10箇に1つの不整の割合で位相を合はして回転している。この傾向は又、お互ひの原子間距離の考察から予期される所でもある。一方 **A—B** 面内の NO_3 はそれ等の間の correlation は弱い、その挙動は少し複雑で最近接同志は殆どその上向き、下向きは無秩序であるが、第二近傍との間に僅かお互ひに異なる向きを取ろうとする傾向が存在している。この結果は第4図で太枠で示した様なお互ひの向きを局所的に取る傾向が存在していることによるものと考

えられた。即ちこの configuration をエネルギー的面からみる場合最近接のみならず少くとも第二近傍までは考慮を必要とすることになる。この基因は明らかでないが、水素結合の影響が強いと思われる(IV)相²⁾では最近接は異なる向き、第二近傍は同じ向きと規則正しく配列していることから水素結合の弱体化と共に他の力の影響もあらはれてこの新しい configuration を取るようになったものと想像された。猶、昨年九月の結晶学会における A. Guinier 教授の講演で一寸触れられて始めて知った事であるが、この相に関

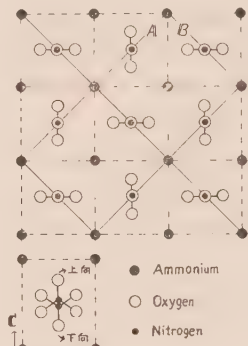
られる縦に走った数本のかかなり鋭い diffuse line がそれである。この逆格子点の分布は第2図の如くで逆格子点 ($hk1$), ($hk2$), ($hk3$) [但し($hk0$)を除く] の夫々を含む一連の厚みのうすい平板に強度が分布し、その各平板では各逆格子点附近は弱く、各格子の中央附近が強くなっている。この相の Laue-Bragg 散乱から推定された構造⁴⁾は第3図の如き CsCl 型で NO_3 はその面内で束縛回転している。但しその際 NO_3 は殆ど上向き、下向きの二方向に束縛されている。この構造をもととして散漫散乱から回転に関して次の解釈がなされた。**C** 方向に配列する NO_3 は



第2図 散漫散乱の模型的逆格子点分布 (Tetragonal).



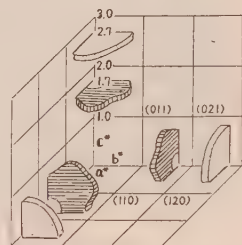
第4図 **A—B** 面内の NO_3 の配向 (Tetragonal).



第3図 結晶構造 (Tetragonal),
実線 : true unit,
破線 : unimolecular pseudocell.

して J. L. Amorós 教授⁵⁾の研究があり、安中正一氏の御好意により論文を見る機会を得たがその散漫散乱の解釈は若干異なりそれについて議論もあるがその後更に精密構造決定がなされたとの私信が最近安中氏の手許にあったとのことでそれに注目したい。

(2) Cubic Modification (I) この相に観測される問題の散漫散乱⁶⁾は第1図(B)にみられる縦に走った可成り巾広い diffuse line がそれで、その強度も(II)相のそれとくらべると相当弱い。従ってその逆格子上的分布は細部にわたっては明らかでないが、第5図に模型的に示す如く a^* , b^* , c^* の各方向に垂直な比較的厚みのある二枚の平板状分布が観測され、更に内側の平板の中心部分の強度は弱いことが確認された。猶その位置と逆格子との関係は図に指示する如く簡単とは云ひきれない。この相の構造に関しては、何分にも対称性からみて Cubic の隅に NH_4 が位置し体心に回転している NO_3 がおらねばならぬというだけの雲を掴むような前提から出発するのでその結果も多分にあいまいさを免れていないが、Laue-Bragg 散乱より二つの model を抽出し correlation を無視した場合それ等から予期される散漫散乱と観測された散漫散乱との間の類似性をみてその一つを最も可能性のあるものとされた。その構造では、 NO_3 は12箇



第5図 散漫散乱の模型的
逆格子上的分布(Cubic).



第6図 NO_3 の取
る12箇の等価な
位置の1つ
(Cubic)

の互ひに等価な位置を次々と取っている運動をしている。その12箇の中の1つの位置が第6図に示されている。この NO_3 の運動は a , b , c の夫々に平行な体心を通り NO_3 面に垂直な三本の直交する回転軸のまわりの束縛回転とみなされる。更にお互ひの NO_3 の間に(II)相とくらべると弱い可成りの correlation が存在していることは散漫散乱の強度分布から明らかで、隣接する NO_3 がお互ひに異なる方向の回転軸を取る傾向があるとしてそれを説明しようと試みられた。しかし散漫散乱を説明するには不充分で位相関係等、対象の複雑性を予想させ将来の研究に委ねられて

いる。

硝酸アンモンの各相の構造[(V)相は未知]をみると(IV), (II), (I)相は何れも CsCl 型で多分に類似性を持ち NO_3 の運動の変化と一連の結びつきを持つようだ。勿論そこには水素結合との関聯性が存在する事と思はれ、この三つの相は硝酸塩の中でも硝酸アンモン特有の構造である。尤も(I)相に関しては他の硝酸塩の高温の構造がもう少しはっきりする迄はその特有性は断定できない。(III)相²⁾は類を異にして NiAs 型でどちらかと云へば KNO_3 の室温相に類似した構造である。勿論そこにも硝酸アンモンとしての特有性があり、 NH_4 , NO_3 の運動の変化の過程で(II)と(IV)の間に中間相としてあらはれている感がある。

分子回転に基因する散漫散乱に関しては、今迄にその研究は数が少く^{7,8)}未だ精密測定がなく硝酸アンモンについても今後の研究にまつところが多い。

以上の記述で“回転”という言葉を使用したが生X線的に回転と静的無秩序とを区別し

得たというのではない。最後に田中憲三教授に長年にわたって本研究に強い支持を賜ってきていることを深く感謝致します。

文 献

- 1) U.Korhonen : Ann.Acad. Sci.Fenn. **A1**, 102(1951) ; **A1**, 150(1953).
- 2) S.B.Hendricks, F.C.Kracek and E.Posnjak : J.Amer.Chem.Soc. **54**, 2766(1932).
- 3) Y. Shinnaka : J. Phys. Soc. Japan **14**, 1707(1959).
- 4) Y. Shinnaka : J. Phys. Soc. Japan **11**, 393(1956).
- 5) J.L.Amorós, P.Alonso and M.L. Canut : P.Dep.Crist.Min. **4**, 77(1958).
- 6) Y. Shinnaka : J. Phys. Soc. Japan **14**, 1073(1959).
- 7) 仁田勇 : 日本結晶学会誌 **1**, 5(1959).
- 8) M. Atoji, T. Watanabe and W. N. Lipscomb : Acta Cryst. **6**, 62(1953).

.....

Structure Reports

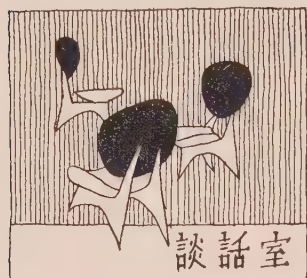
Structure Reports を個人用として使用する限り、次表の割引価格で購入することができます。

	普通価格	個人用割引価格
Vol. 8 (1940—41)	\$ 21,50	\$ 12,00
Vol. 9 (1942—44)	" 19,00	" 11,00
Vol. 10 (1945—46)	" 15,00	" 9,50
Vol. 11 (1947—48)	" 27,00	" 15,00
Vol. 12 (1949)	" 19,00	" 11,00
Vol. 13 (1950)	" 27,00	" 15,00
Vol. 14 (Supplement and Index)	" 9,50	" 5,50
Vol. 15	" 29,50	" 16,00

購入の方法は所定の用紙に購入者及び結晶学研究連絡委員会幹事が署名し、最寄の書店を通じて注文する。用紙は Acta Crystallographica の最近号に挿入の予定、又は下記名のところにも送附の予定でありますので、購読希望の方は御申越し下さい。

渡 辺 得 之 助
 大阪市北区中三島4—8
 大阪大学理学部

日本結晶学会誌 II, 1, (1960)



フェドロフ (E.S.Fedorov) のこと

三宅 静 雄*

[E.S. Fedorov (1853—1919) は, Schönflies と時を同じくして独立に空間群の理論を完成したロシアの天才的学者として, その名は広く知られているが, 彼の生涯はあまり知られていない。昨年 (1959年) フェドロフ没後 40 年を期として Leningrad で記念行事が催され, その際彼の小伝が Belov 教授により紹介された。以下の小文は主としてそのときの講演要旨にもとづくものである]

Fedorov は軍人の家に生まれ, ペテルスブルグの陸軍士官学校, 陸軍工兵学校等に学び, 後 3 年間軍務に服した。このとき 22 歳であった彼は, 短かい期間稍自由主義的であった 1860~70 年代の, ロシアの多くのインテリ青年がそうであったように, このような人生行路には満足できず, 医学を志さし解剖学に特に興味を持った。同時に革命運動に深入りし, 職業的的革命家として, 秘密印刷に従事したこともあり, 国外に追放されてからも肉体労働で糊口をしのぎながら, 運動に献身していた。ナロード (人民派) 社会主義に失望しマルクス主義を深く研究するようになった。このような激動的な青年期を経て後, ペテルスブルグ工科大学で化学を, さらに同地の鉱山大学で結晶学を学んだ。彼の幾何学的天分は, 幼年すでに現われたということであるが, その才能が伸ばされる時期に到来し, 生活を支えるため多く副業的な仕事をしなければならず, また彼の着想に対する理解者が殆んどなかったにも拘らず, 彼の独創的な空間群の発想は見事に実っていったのである。その研究の半ばに Schönflies が同様の研究を進めていることを知り, 多くの手紙を往復することによって, 二人は結論をそれぞれ修正し, 230 の空間群の完全な導出に達することができた。(これらの手紙は Proceedings of the Institute of the History of Natural Sciences (U.S.S.R) に公刊されているということである)。Fedorov の仕事は 1888 年に完成していたにも拘らず, 出版の目当がしばらくつかなかったが, 遂に Gadoline の理解を得て, Memoirs (Zapski) of the Mineralogical Society に, Schönflies の有名な著書の公刊に先きだつ 1 年前, 1890 年に出版された。

Schönflies は空間群の理論を群論の一環として考え 数学的興味に 重点をおいていたのに対し, Fedorov には結晶内に予想される週期的模様の像が直接に背後にあった。従って, 対称要素の空間的配置を 230 の空間群について具体的に図表によって与えた点に特長があった。この図表は多少の修正が加えられて Fedorov 自身により 1900 年の Z. Krist.

* 東京大学物性研究所

に再録され、後に Hilton, Niggli, Astbury & Yardley (Lonsdale), International Table の第 1 版などによって踏襲された。(Belov 教授は International Table 第 2 版以前のこれらの著書が、Hilton を例外とし、すべて Fedorov を引用しなかったことの不当を指摘している)。

Fedorov の興味は結晶の具体的構造にあったが、X 線回折の発見以前は、光学的、結晶幾何学的観察が唯一の研究方法であった。彼は復円測角器および万能経緯鏡台 (Fedorov ステージ) を考案し、多くの結晶について、おびただしい数のデーターを集積した。これを整理した結果は彼の没年 “Kristallreich” の表題によって出版されたが、その中には 40 年後 Donnay 等によって導入された概念が既に現われているということである。その他に、結晶を隙間なく多面体等の部分領域でうずめつくす問題を考究している。

この頃より彼の名声は国際的にも高まり、国外に招待され、また国外から来訪する学者も多くなった。モスクー大学の教授になった時期もあったが、1905 年ベテルスブルグ鉱山大学の学長に推挙された。

1912 年 Laue の発見があり、Bragg 親子により結晶の原子的構造が初めて明らかにされたが、それには試謬法がもちいられ、結晶学的概念としては、たかだか 14 種のブラベー格子くらいしか使われていなかった。Fedorov は結晶構造の決定における空間群理論の重要性をいち早く見抜き、1916 年そのような立場からパイライトの構造について考察している。30 年前に彼が建設した理論の現実的適用の段階を目のたり迎えることができたこの年代は彼の生涯の最良の時期であったといえよう。なお、空間群における微視対称性 (映進面、らせん軸) については Bragg 父子に教示し、その往復書翰は最近公刊されているということである。

Fedorov は彼の若年の夢であった革命を迎えて間もなく、1919 年 65 歳で没去した。

[以上 Fedorov 小伝に関連し、筆者は今さらのように、既に 1915 年スピネルの構造決定において空間群理論を活用された西川正治博士の先駆的業績を偲ばずにはおれない。筆者に語られたところによれば、博士が第一次大戦直後訪英されたとき W. H. Bragg に構造解析における空間群理論の応用について説明されたが、この理論に対しまだ理解するところ少なく、また特別の関心も示さなかったということである。そのとき博士が既に確立しておられた構造解析における空間群の方法論に関する一編の論文を、Bragg に託され、出版について一任されたが、何故かそのまゝに成ってしまったとも語られていた。この論文がどのような内容のものであったか、またその行方はどうなったかということにも関連し、Bragg と Fedorov の間にどのような手紙が往復されたかは、われわれにとっても若干興味ある問題である。]

イスラエルの印象

大崎健次*

1958 年 1 月から 1 年間、イスラエル国 Rehovoth にある The Weizmann Institute of Science で Prof. G. M. J. Schmidt のグループに参加して X 線結晶学の勉強をして参りましたが、そのお話はトピックスの所にゆずることにして、ここではもっとくだけて、見たり聞いたり読んだりしたことを書いてみたいと思います。

イスラエルについてはこゝ 2~3 年来新聞、ラジオ、テレビ等でしばしば紹介せられて居りますから御承知の方も多いと思いますが、日本から行って珍らしいのは何と云っても雨の少いことです。私の行った 1 月は雨季の最中で、Prof Schmidt に迎えられて研究所の Guest House に着いた夜も早速雷鳴とスコールの歓迎に遭ってビックリしましたが、概して雨は夜中に降ることが多く、昼間降っても大抵降雨位で、すぐにあがります。気温も 1 月で大阪の 3 月位ですから、冬は割合しのぎ易いのですが、その代り夏は大変です。4 月初めから 10 月中頃まで雨は一滴も降らないと聞いても初めは一寸ピンと来ませんでした、全くその通りで、連日強い日光に照りつけられるので、芝生などでも水のかゝらぬ部分はすっかり赤くなってしまいました。研究所は一部の古い建物を除いて温度調節があり、能率も上りますが、一般の家では日の出と共に窓という窓をピッタリ閉し、夜中になって空気が冷えるまで開けない方が良いでしょう。商店さえも昼の 1 時から 4 時過ぎまでは昼休みで、この間に午睡をする人が多い様です。では一体飲み水などはどうするのだろうかと思いましたが、実はそればかりではなく、170 万の人口を養うための農作物を作るにも、この国の重要輸出物である柑橘類その他の果樹を栽培するにも、大変な量の水が必要で、とても昔からの井戸や湧き水だけではまかない切れません。しかもあまり井戸を汲み過ぎると、海岸沿いの平地などでは逆に海水が入って来て井戸が塩水になる虞れがあります。こんな雨の少い、蒸発する一方の土地で塩分を含んだ水を灌漑に使えば、忽ちのうちに土壤を駄目にしてしまいますから、井戸水も無制限に汲むわけにはいきません。そこで眼をつけられたのが一年中水の流れている Jordan 河など三つの川で、これらから水を取り、途中で幾つかのポンプステーションを設けて、太いパイプラインで 100 キロも 200 キロも水を送るという工事が国家的大事業として計画せられ、既に幹線は大部分出来上っています。この様に苦心して入手した水ですから相当に高くつきますし、又それだけに水を有効に使うことにも関心が深く、何か樹木の名が出ると、“この木はどの時期にどの位の水が要る” ということを、大した専門家でない人でもすぐに口にします。それであり乍ら、街路樹や芝生を維持することも熱心で、必要な水だけは欠かさずにやっています。一寸手をぬけば折角の緑地も忽ち元の砂漠に戻り、永年の苦労も水泡に帰することを身にしみて知っているからでしょう。現に南方の Negev の砂漠には大昔の葡萄園の遺跡が見出され、人類が砂漠に征服せられた証拠を示していますし、都市の発達した北半分の地域

* 大阪大学理学部

でも、放置された土地は砂漠の一步手前という様相を呈して、無言の威圧をしているかの様です。

こういう暮しにくい土地でも、永い間世界中を放浪しながら絶えず夢に描いた祖先の地に帰ることができたという喜びと、自分達が、迫害と迄はゆかないまでも特別な目で見られるということもなく安住できるのは此所だけだという気持とから、イスラエルの人達は楽土建設の夢に燃えている様に見受けられました。ユダヤ人と云えばシェークスピアのシャイロックを想い出していた私の先入観がすっかり面喰った程、彼等の殆んどが、特に若い人々が、明るくのびのびしているのもその故でしょう。外国人と見れば“イスラエルをどう思うか”とうるさいほど誰もが訊くのも、着々と建設の進んでいることを誇らしく思って、それをほめてくれることを期待しているからなのでしょう。たしかに、建国当時 70 万だった人口が“祖国に還れ”運動のおかげで 3~4 年の間に倍以上にまで膨れ上り、しかも大部分の人が着のみ着のまゝというに近い状態だったのですから、これらの人々に衣食住と仕事をあてがうのは大変なことだったに違いありません。しかしそれにしても、この様な大事業が成功した蔭には、主としてアメリカのユダヤ人からの莫大な財政的援助があったことも見逃すことは出来ないでしょう。政治的の独立を確保したイスラエルの次の目標は経済的自立でしょうが、それ迄にはまだまだ困難な長い道のりがあることでしょう。

農作物の増産に力を入れているばかりでなく、鉱物資源の開発にも熱心で、独立戦争の後すぐに調査団が組織せられ、平生は基礎研究に閉ちこもっている人までジープに乗って四国よりもやゝ広い位の国中をくまなく探し廻りました。Weizmann 研究所の Department of Applied Mathematics の中に geophysics というグループがあるのもその名残りです。こうして見出された資源の中、燐酸、ガラス用珪砂、石膏などは既に重要な化学工業となって居り、中でもセメントは輸出品としても重要な位置をしめ、最近建設された工場は完全なオートメーションで 24 時間操業を行っているそうです。この国で一番恵まれている資源の太陽光線が、永年かゝって濃縮してくれた死海の水から無機塩類をつくる工業は、戦前から英国資本の大工場があったのが独立戦争の時に破壊せられ、戦後イスラエル領に残った小工場も輸送路と清水源から切り離されて操業不能に陥っていたのを、道路を開発し、清水源を開発して再び軌道に乗せています。カリウムを選択的に捕捉する様な界面活性剤を使ってナトリウムその他の金属から分離していますが、現在その生産量を抑えているのは再結晶に用いる清水の量だそうです。ここのカリウムは日本も肥料源として買っています。また、カリウムを採った廃液に塩素ガスを吹き込んで臭素を遊離させ、比重の差を利用して分離している工場もあり、装置の大部分にガラス管を使っていて臭素の流が見えるのが印象的でした。旧い方式の欠点であった燃料の消費の問題を解決した新工夫だとのことでした。ソロモン王の昔から知られている銅山も従来の湿式法のプラントを輸入して操業を開始していますが、必ずしもうまく行っていない様です。水がふんだんに使えないことも一因で、現在、銅を塩化物にして昇華させて精製する乾式法が Israel Mining Industries の研究所で発展させられています。またマンガンも発見せられたのですが、貧鉱で、通常の方法では採算がとれないところを、有機溶剤を使って抽出すると



(写真は Weizmann 研究所の Institute of Nuclear Science)

いう方法が成功し、99. 何パーセントという電池用の良質マンガンを輸出しているということです。これらのすべては、資源に乏しいことに刺戟せられて努力した結果産み出された成果と見るべきでしょう。こんな状況ですから研究には勿論力を入れて居り、上記研究所の図書室でも、化学関係の雑誌に関しては、私達の理学部の図書室よりも沢山そろえているのには驚きました。

この様な研究所で活躍すべき人々を養成する機関としては、Jerusalem にある Hebrew 大学と Haifa にある工業大学（通称 Technion）が主なもので、共にこゝ 2~3 年の間に大拡張工事が行われ、設備の良い新しい校舎に移りました。また Weizmann 研究所には 1958 年 5 月、Institute of Nuclear Science が開かれ、核物理学と同位元素を利用する生物学的研究とが強力に行われることになり、同年秋からは大学院も開設せられて、ここで修業した学生が学位も取れる様になりました。これら大学、研究所に対しては政府の補助もありますが、予算のかなりの部分を委託研究や寄附金でまかなっている様です。

最後に結晶学界について一言しますと、1957 年に Israel Crystallographic Association が設立せられ、翌年 4 月に第一回学術大会が Hebrew 大学で開かれて、Prof. C. H. MacGillavry の特別講演がありました。単結晶の構造解析をどんどん行っているのは今のところ Weizmann 研究所の Prof Schmidt の所だけですが、Technion や Hebrew 大学には金属物理や X 線物理をやっている人がいますし、イスラエル産の粘土を研究している人もあり、なかなか良い設備をもっていました。

イスラエルの印象と題して、ある程度まとまったイメージを作ってみたいと思ったため、かなり大切な問題でも割愛したものがあることをお断りします。尚、「イスラエルの化学事情」と題した亀谷哲治氏の詳しい報告が「化学と工業」（昭33、6月号）に出ていることを申し添えておきましょう。

日本結晶学会誌 II, 1, (1960)

ヨーロッパ通信

飯 高 洋 一*

昨年6月末当地に着いて以来約半年になるが、この間研究の方も日本に居る時とそれ程異った仕事をして居る訳でもなく、また最近の研究設備の点でも日本は相当充実して来て居るので具体的に説明できるようなことで特にとり立てゝこちらの事情を御紹介するようなこともないのであるが、留学の途次 Stockholm に於て格子常数精密決定、計数管によるX線強度測定などの国際結晶学連合の装置に関する分科学会、及びX線顕微鏡、X線局部分析のシンポジウムに出席し、其の後名大の上田良二教授と London 大学及び Cambridge 大学の結晶学関係の研究室を見学する機会を得たのでそれらに關聯した事柄を中心にして多少の感想を述べたいと思う。未熟な語学と外国生活に未経験な時に知り得た知識であるからいろいろ不完全な点も少くないと思はれるが御容赦願いたい。

東京から約三十時間 Stockholm に着いたのは午前11時頃、その間一時薄明とはなったものの、昼間の連続で、北極あたりの景色の物珍らしさも手伝って殆ど眠っていない。空港には上田先生の知人の Philip 氏が我々を迎えに来てくれ、自動車で市内各所を案内してくれたが、筆者は車中でもうたゝ寝をする始末であった。それでも整然とした裕富な町の情景は強く印象に残っている。学会の様子については同学会に出席された上田教授あるいは阪大の篠田教授の詳しい御報告があったことゝ思うが、筆者にとって特に興味深く思われたことは、精密に決定された筈の格子常数の誤差の意外に大きいこと、X線回折強度測定が計数管を使うことにより正確になり且つ自動化されつゝあること、X-ray scanning microanalyser の発達が著しいことなどであった。さきに国際結晶学会の企画で、どの程度格子常数が正確に測定できるか検討するために各国の研究室、16箇所均質のダイヤモンド、シリコン及びタングステンの各粉末試料が配分され、各種の方法（いずれも粉末法、勿論同じ波長、屈折率、膨脹係数の値が使われた）で最も正確であると思われる格子常数と、その誤差の評価値が求められたが、今回はその結果が報告され、比較検討された。各研究室から報告された格子常数の標準偏差はその絶対値の約0.005%、最大値と最小値の開きは約0.013%に及び、評価された誤差より著しく大きいことが分った。精密測定自身にどのような意味があるかの議論は別として、出来る限り正確な数値を出したいと願うことは当然であろうから、自信を以て測定した筈の値に予期以上の誤差があったことは或る人々には相当のショックを与えたに違いない。誤差の原因及び今後の計画について討論されたが、第三者の立場にある人々も「罪なき者は石を投げよ」のたとえではないが、個々の測定法についてあまり立入った討論はなされず、大した結論が得られずに終り、精密測定が一般には如何に困難なものであるか今更のように認識された。立方晶系の結晶についてすらかくの如くであるから更に対称の低い結晶に対してはその困難が思いやられる。そこで、それらの結晶に対しては特に単結晶法による精密測定とその測定値を処理する方

* 東大理学部 現在 Mineralogisches Institut, Universität Bern, (Bern, Schweiz) に留学中

法が問題になるであろう。後者に関連して Argonne National Laboratory の Mueller 氏らの計算機を使用した最小 2 乗法による処理法は興味を引いた。測定値が充分多数あり、測定に伴う系統的誤差の函数形が物理的又は幾何学的考察により明確にされれば、原理的には最も確からしい格子常数は最小 2 乗法によって求めるのが望ましいことは論をまたない。問題はむしろ如何にしてその系統的誤差の形を解析するかにあると思われるが、この分科会として標準的なカメラを設計し、その誤差の形を明らかにして我々のように直接格子常数の精密測定を仕事としない人々を、この頭を痛める問題から少しでも解放して欲しいものだと感じた次第である。

次に結晶解析に対する計数管の応用と題する討論会では、最初に Cruickshank 氏から主として化学者の立場から valence theory の重要な諸問題を解くに当たってどの程度の回折強度測定の精度が必要かという講演があり、三次元で $\frac{\sin \theta}{\lambda} 0.9 \text{ \AA}^{-1}$ 程度の範囲まで R が約 1% にまでなる程の測定値を 100°K 以下の温度で、系統誤差なしに、且つ出来得れば絶対強度で測定することが望ましいという 5 項目にわたる要求が提出された。これらの要求を満すことは現在技術的には決して不可能なことではないと思われる。一方計数管を強度測定に実用化している人々の中にはこのような問題を精密解析によって解明しようとするものの外に強度測定をルーティンの仕事としてそれを正確且つ自動的にしようとする試みもある。後者の立場の人々は何の躊躇もなく大がかりな自動回折計を組立てゝ居るように見受けられた。自動回折計は中性子線回折には或る程度の必然性を以て使われているが、X 線の方でも英国では Cambridge の A. M. Wooster, Cavendish の Forsyth, Royal Institution の Arndt 及び Phillips 等、米国では Harker 及び Pepinsky 教授の研究室で単結晶用のものが試作されている。これらの自動回折計にも 2 つの型があり、その 1 つは回折角度その他のパラメーターを回折計に組込まれたアナログ計算機によって求めながら反射強度を測定して行くもの、他の型は予め回折計の操作に必要なデータを既製のデジタル電子計算機によって計算し、コントロールテープ又はカードの形で作って置き、回折計はそこにパンチされた数値に従って動作して行くものである。英国へ行った時、Cavendish と Royal Institution のものを見学することができた。前者は目下組立中であつたが、デジタル型で EDSAC II と連動する予定で、コントロールテープは EDSAC II で作られ、結果の処理も全部 EDSAC II で行ふとのことであつた。Royal Institution には 2 台あり、アナログ型に属するもので、Arndt の設計になるものはあたかもロボットの如くに動き、例えば最初($h00$)の反射、次に ($h10$)、($h20$) と言った具合に自動的に動いて行き、その間バックグラウンドを反射線の両側で測定し、積分反射強度を測り、バックグラウンドを差引き、それらの結果を印刷しながら相当な早さで動いて行くのには大変驚かされた。結果は同じ結晶をプレセッションカメラで撮影し、そのフィルムをフォトメーターで測定したものとよく一致して居た。Royal Institution では Harker の研究室と同様に、目下 protein の反射強度を自動回折計で測定して居り、これらの結晶は lifetime が短いのでこのような装置で手早く強度を測定しなければならないのだということであつた。

X線顕微鏡, X線局部分析は筆者の専門外の部門であるが, 今回は第2回目のシンポジウムで, 3年前に開かれた第1回目の記録は単行本になって出版されて居り, その各方面に及ぶ広い応用は注目されるべきものである. 前回の記録と比べると X-ray scanning microanalyser の発達が著しいように思われた. これはX線計数管及び計数装置の進歩によるところが多いと思われる. 装置の原理は特に新しいものではないが分析出来る元素の範囲はアルミニウムからウランまでは実用的になり, 目下炭素あたりの軽元素まで実用的にすべく研究が進められている. 分解能は 1μ 程度であり, スペクトロメーターをある元素に合せると恰もその元素だけが見える顕微鏡で見ているようにブラウン管の上に数百倍から 3000 倍位までの倍率で拡大されたその元素の分布像があらわれ, 大変見事なものであった. 学会での発表及び後に Cavendish の Cosslett 教授の研究室で見学した所によると Cambridge 大学では鉱物学に対する応用も先駆的に進められて居り, 非常に細かい exsolution intergrowth の成分の決定などに使われて居た. これらの装置は各元素から発生する特性 X 線の強度が試料面の位置の函数として記録できるようになって居り, その再現性もよいが, X線蛍光分析法でも化学成分の定量には相当面倒な準備を要することから考え, 高い精度の分析値を出すことは種々の困難を伴うものと思われる.

学会の期間の中1日は Uppsala の大学の Hägg 教授の研究室を見学した. X線実験室は $10\text{m} \times 20\text{m}$ 位の広い部屋で, 数台 X線管が並び, 8台程のワイセンベルグカメラが整然と配置されて居り, 別室には Hägg 教授の考案になる Fourier 計算機(一次元)や目下組立中のデジタルの結晶構造因子の計算機などがあつた. また, 近く IBM 704 も使えるようになるとのことであつた. 現在, 研究は無機錯塩, 有機金属, 長鎖有機化合物などに関し数グループに分れて行われて居り, その成果は最近の Acta Cryst. 誌上に屢見することができる.

Stockholm には 12 日間程滞在し, 上田先生が英国に行かれるので一緒に連れて行っていたべくことにして英国に渡つた. こゝで X線関係の研究室では Cambridge の Cavendish 研究所を始め London で University College の Lonsdale 教授, Birkbeck College の Bernal 教授, Royal Institution の Bragg 教授の研究室などを見学することができたが, いづれの研究室も比較的狭い部屋に旧式の X線装置が並び, 数日前に見学した Uppsala の大学がお伽の国であつたかと思われる程であつた. これらの研究室の様子は今夏 Cambridge で国際結晶学会が開かれる予定で日本からも多くの方が見学されるであろうから省略する. Cavendish では上田先生は電子顕微鏡の結像の理論その他について講演されるため招待されて居られたので筆者までも丁重な待遇を受け, 研究室の内部も詳しく見学することができた. 特に感銘を受けた点は若い人々が各自の部厚い研究記録(主として Thesis)を持って来て熱心に研究内容を説明し討論することで, 彼等が如何に勉強しているかよく分る. また現象を基礎的事実から平易に解釈しようと努力していることも見逃すことができない. 工作関係の設備が充実して居るらしく, X-ray scanning microanalyser などの漸新な装置のアイデアが見事に具体化しているのは大変うらやましく思われた. 英国には約 10 日間滞在し, これからの留学先スイスへ向つた.

London から Geneve へ飛ぶ際空から見たスイスの景色は一面の緑の芝生で山や湖が美しく、よく日本の景色が箱庭のようだといわれるが、スイスも箱庭のようであった。実際、夏休中各地を旅行した際にも、どこへ行ってもよく手入れのされた牧草と美しい村落、整った景色で気持がよく、しばらくイタリアなどに行っているといふとスイスに郷愁を感じたのは不思議な程である。Bern はスイスの首府であるが人口は約 16 万に過ぎず（もっともスイス全体でも約 470 万人、面積は九州よりも多少小さい）この大学も法、文経、自然科学、医学部それにキリスト教関係の学部など 7 学部をもつ総合大学ではあるが学生数は少なく、聴講生を含めてもその総数は 2 千数百名に過ぎない。自然科学関係の教室には数学、物理、化学、天文、気象、地質、岩石・鉱物、地理、動物、植物などがあり、岩石・鉱物の教室には筆者の留学して居る結晶学の Nowacki 教授の研究室の外に岩石学の Niggli 教授、鉱物化学の Hügi 教授の研究室がある。現在 Nowacki 教授の下には 5 人の研究員が居るが、主としてスイスの Binntal から産する硫酸塩鉱物の研究を行って居り、その結晶構造解析が当面の主な仕事となっている。教室の設備は東大などと大差ないが、教授以下皆悠揚迫らず仕事をして居り、先日 Nowacki 教授のコロキウムで Shubnikov group の話があったが一つ一つの平面群の対称を図解して確めてあったのには驚いた。また、プレセッションカメラのモーターが故障したとき、このモーターはあまりに小型に作ってあるので日本でもよく故障して困っていると説明した所、低電圧（24V）で動くように捲直し、茶筒程もある大きなコンデンサーをつけ、マッチ箱の 2 倍もある頑丈な始動スイッチをとりつけたので今度はカメラが壊れてもモーターは動いているだろうと思われる。人々は大変親切で、下宿を探すときにも助手の人がわざわざ一緒に回ってくれ、Nowacki 教授は日本から早く家族を呼ぶようにとアパートまで見つけてくれた程である。スイスにはこの他結晶学関係の研究室では Zürich にある聯邦理工科大学（Eidgenössische Technische Hochschule、略して ETH）が著名で、故 Niggli 教授の研究室は現在 Laves 教授がその後を継いでいる。昨年 9 月国際鉱物学会が同所で開かれた際、その研究室を見学することができたが、設備は Uppsala の研究室を思い出させるものがあった。それもその筈でスイスはスウェーデンと共に世界でも最も裕富な国なのである。



新製品紹介

NLM-III型マイクロフォトメーター（ナルミ商会）

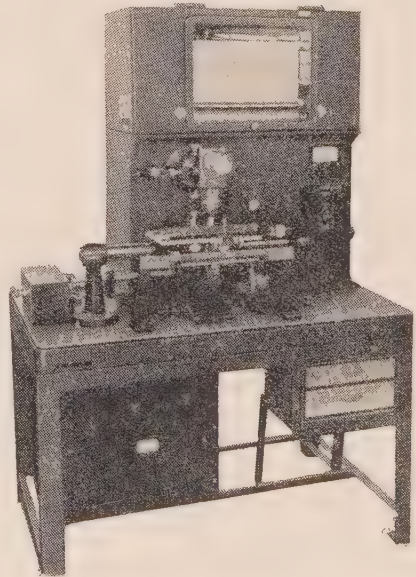
写真乳剤を用いる物理測定範囲は近來とみに増加しているが、その写真記録から数量的の結果を得るためには、どうしても正しい物理的意味を持つた記録の得られるマイクロフォトメーターを必要とする。そのためには測定目的、試料の状況に応じてそれぞれ合理的な操作の行い得る機械的構造と、はつきりした測光学的条件を満足する記録方式を採用しなければならない。本文にはこれらの事を考慮に入れた上記新型マイクロフォトメーターの概要を照介する。

測光方式として光学的自働平衡記録方式を用いている。これは単一光源から出る光を二光路に分け、A) 一方は適当な光学系を経て試料を通り、B) 他方は減光器を通る。A)B) 両光路はセクターで交互に遮断されて同一の受光器に入射する。両光路の光量の差でサーボ機構が働いて差が無くなるまで減光器が自動的に制御され、その時の減光器の位置を記録計に直結させてある。即ち減光器による減衰と試料による減衰とが等しくなつたところでサーボ機構の運動は停止する。サーボの動作し得る最少の光量差 ΔQ は光源、受光器及び増巾器の総合感度 S できまるが、これを最悪の場合にも所要の振れの再現性 $\pm \Delta R$ を満足する程度にしておけば、たとへ総合感度が多少変動してもこれは ΔR に対してきくだけで直接の誤差とはならない。(普通の直接増巾型では S の変動は直接指示に影響を及ぼす) 従って記録中(1)検定点(零点を含む)の浮動は無くなり(2)必要な再現性の限度は十分保持される。尚ほ定周波変調光で測光するので明るい室内で可成り濃い試料の測定も可能である。

試料照明には限定照明を行い、測光に用いる試料上の微小部分だけを照明出来る様にしてある。受光側ではこれを対物で拡大して更に第二の xy スリットを通して受光する。更に対物レンズにはフレアを極少に設計した測光対物を使用してある。こうする事により試料内部での相互反射或は表面反射によるフレアから生じる Schwarzschild Villiger 効果による誤差を極小に出来る。

本器の外形を第一図に示し、標準規格を次に掲げる。

- (1) 所要電源—100V交流
- (2) 試料照明—試料上縦 ($10\mu \sim 1\text{mm}$) \times 横 ($10\mu \sim 1\text{mm}$) 可変
- (3) 受光面積— “ “ “
- (4) 試料台—(走査) x 方向……最大自動送り = 180mm
手働(ラック) = $\pm 30\text{mm}$
 y 方向……手働 = $\pm 10\text{mm}$
回転…… $\pm 5^\circ$ 手微動ねじ送り
位置……両方向とも 1mm 目スケール
- (5) 記録—(i) 目盛……濃度に対して均一目盛
範囲……(0—2.5/250mm), (0—1.0/250mm)
再現性…… ± 0.002 (0—2.5スケールの場合)
(ii) 位置……試料上 0.1mm 毎に第二のペンで記録する。
(iii) 作動時間……スイッチを入れてから 2 分以内
- (6) ファインダー
(i) 第一ファインダー……測光部及びその周辺(スクリーン上 30ϕ)の観測用で周辺部とは色差で区別する。



(ii)第二ファインダー……第二可変 xy スリットを通過後の測定部及びその周辺を約 $10\times$ で精細に観測及計測する。

(7)走査 V_s 及び記録紙送り速度 V_p

$$V_p = 140\text{mm}, \frac{1}{3} \times 140\text{mm}, \frac{1}{9} \times 140\text{mm} \text{ 毎分}$$

$$V_s/V_p = \frac{1}{10} \sim \frac{1}{1440} \text{ 及び } \frac{1}{300} \sim \frac{1}{43,200}$$

(8)其他照明及び受光ヘッドの取換へで自記散光 (又は平行光) 濃度計又は粒度計としても使用出来る様になっている。



I. U. Cr. 第5回総会および国際会議について

その後、上記に関する詳細な資料がはいったので、以下に概略を報告する。

まづ国際会議については、

(A) Programme Committee ならびに Congress Executive の Chairman は W.H.Taylor (Crystallographic Laboratory, Cavendish Laboratory, Cambridge, England) である。

(B) 予定日程は本誌前号66頁に報告したものに同じ、すなわち、総会および国際会議は8月15日—19日、シンポジアは20日、22日—24日。

(C) 総合講演は “The growth in the power of X-ray analysis” の題目により、Sir Lawrence Bragg により行われる。また一般講演題目および講演者は以下の如くである。

1. “Magnetic alignment”, J. H. Van Vleck
2. “Theory of metals”, この題目については、N. F. Mott が緒論を述べ、彼と L. Pauling および J. C. Slater が討論を行う。
3. “The structure of crystalline proteins”, M. F. Perutz
4. “The crystal chemistry of silicates, Chapter 2”, N. V. Belov
5. “Theory and practice of direct methods of structure analysis”, ソ連の学者4名を代表して B. K. Vainshtein が講演。

(D) 提出論文は次の分類に入るものとする。

- (1) (i) Apparatus for diffraction measurements.
(ii) Techniques and methods for diffraction measurements.
- (2) Recent Progress in structure determination.
- (3) Minerals (including clay minerals).*
- (4) Metals and alloys.*
- (5) Inorganic structures.*
- (6) Organic structures.*
- (7) Proteins and related compounds.*
- (8) Fibrous structures.
- (9) Order-disorder Phenomena.

- (10) Deformations and imperfections (other than those covered by Symposium II).
- (11) Liquids, liquid crystals, amorphous materials, glasses.
- (12) Phase transformation, martensitic transitions, ferroelectrics, λ -point transitions.
- (13) Crystal growth, morphology, twinning.
- (14) Symmetry, including extensions of space-group theory.
- (15) Neutron diffraction: (a) crystal structures, (b) magnetic structures.
- (16) Electron diffraction.
- (17) Physical techniques (other than diffraction).
- (18) Crystal data.
- (19) Miscellaneous.

この中で *印がついた題目については, Programme Committee が指定した報告者により総括して報告されることになっている。論文題目提出期限は3月1日である。

(E) 展示会は市販の装置, 出版物, 研究者が発展せしめた技術や操作を示すものが展示される。

シンポジアについては,

シンポジウム I. Thermal Motion in Crystals and Molecules. (Organizer, G. E. Bacon)

X線, 電子線, 中性子線回折による結晶原子の異方振動の振幅, 振動数およびそれらの温度変化の研究と, 低温における残留振動などを討論する。

シンポジウム II. Lattice Defects and the Mechanical Properties of Solids. (Organizer, P. B. Hirsch)

格子不整に関連して, yield strength, work-hardening, fracture, fatigue, recovery, re-crystallization, quenching および irradiation damage が討論される。 (定永兩一)

会 報

◇評議員会議事録—601

時 昭和35年1月18日, 午後3時半

所 上野公園地学術会議第1会議室

出席者 藤原会長

伊藤, 上田, 小川, 大崎, 柿木, 桐山, 定永, 須藤, 田中, 高木, 竹内, 西山, 仁田,
三宅, 森野, 渡辺各評議員

欠席者 篠田, 水渡, 原田各評議員

1. 前回議事録承認

2. World Directory of Crystallographers に掲載する会員は旧会員までとし, 会則変更以後の新入会員は紹介者の意見を参考として渡辺評議員が掲載の可否を決定する案に全員賛成した。

3. Acta Crystallographica の割引購入に対する証明は無制限に行はず, 原則として評議員会の承認を必要とすることに決定した。但し本件は幹事が代行出来る。

4. 購売会員を新規に設けることに決定。但し会費は年500円とする。

5. 評議員半数改選のため次の16名の候補者が推薦された。

上田 良二	上田 隆三	上田 健夫	小川 四郎	岡田 利弘
飼沼 芳郎	片山 信夫	木村 雅男	高良 和武	斎藤 喜彦
下村 保光	高木 豊	仁田 勇	橋本初次郎	本庄 五郎
吉田 鈞				

6. 会誌の今後の方針につき三宅編集委員長より説明があり, 頁数として一号40頁前後とする案が承認された。尚賛助会費に関する議論も行われた。

7. 格子欠陥グループの申し入れにつき藤原会長及び定永幹事より報告があり, 当学会としてこれ

を考慮し、小川、定永、高木、三宅各評議員に一任することが決定した。

8. 1959年秋開催予定であった大阪シンポジウムにつき渡辺評議員より会計報告があり、残金(35,550円)は一応当学会で保管することに一同賛成した。
9. 60名の新入会員が承認された。中、入会手続き済みの者は以下の通りである。

(申込順)

桃木 弘三	川田 功	大政 正明	床次 正安	丸茂 文幸
加藤 一郎	平原 栄治	三上 泰	阿部 久	高野 安正
松尾 宗次	牧 巖	松坂 嘉治	一ノ瀬 昇	奥田 謙介
池野 輝夫	松本 崧生	河村 力	柴田 周三	加藤 昭
森田 武夫	十川 晃一	平林 久雄	池田 拓郎	大脇 成一
永田 一清	林 真太郎	千早 正	松原 郁雄	木下 幸夫
吉岡 正三	河原 昭	武田 弘	斎藤 昭三	豊田 耕一
森本 英武	上垣外修己	神谷 芳弘	林 光彦	児玉 秀臣
佐藤 満	後藤 勝	藤原 浩	木村 雅男	河合 七雄
河部 本悟	住沢 幹夫			

◇ 再び Inex of Crystllographic Supplies について

I.U.Cr. Commission on Crystallographic Apparatus の編集になる Index of Crstallographic Supplies (本誌 1,67 (1959)) を手にして、本書が結晶学のみならず、広く物理学、化学、金属学等の分野の研究者にとって非常に有用な出版物であることをお知らせします。本書は世界各国で製造販売されている、結晶学的研究に必要な器械、材料、刊行書の表でありまして、

I List of Equipment and of Supplies

II Bibliography

III Advertisement

IV Manufacturers' Address

の4部からなっています、例えばI部の人工単晶の部には光学用、シンチレーター用、中性子線回折用等の用途を附記して、金属、無機化合物、有機化合物の表があり、その製造業者の略名が記してあり、IV部によって製造業者の所在地のみでなく、外国における支店、代理店をも知ることができます、II部は結晶学に関する単行本、雑誌を載せてあります。本書の価格は送料共一部\$2.50です、御希望の方は3月末日迄に下記名まで御申越下さい、御申越の中から下記委員会の詮考によって寄贈の分を決定いたします。この決定は3月上旬に行いまして、その結果を直にお知らせ致します。

結晶学研究連絡委員会

渉外幹事 渡辺得之助

大阪市北区中之島大阪大学理学部

◇ 日本結晶学会総会及び講演会

日本結晶学会は第7回応用物理学関係連合講演会に参加して講演会を行ひますが、当学会竝に結晶関係の日程及び会場は下記の通り決定いたしました。

1. 一般研究発表

3月31日 午前 東京大学理学部186号室

4月2日 午前・午後 東京大学理学部化学200号室

〃 3日 午前・午後 同 上

2. シンポジウム

I. 結晶及び分子の熱振動

3月31日 午後 東京大学理学部 186号室

II. 結晶育成

4月1日 午前 東京大学理学部化学 200号室

III. 格子欠陥

4月1日 午後 同 上

3. 総 会

4月2日 午後 2.30~3.30 同 上

映 画

上記会報にありますように当学会は来る4月2日(土)の午後2時30分より総会を開きますが、これに引つづいて東京シネマ提供により、ドイツのフリッツ・ハーバー研究所の Drechsler 博士撮影になる映画を予定しております。内容は **field emission microscope** による金属表面の原子蒸発, 吸着原子の移動などに関するもので、高良和武博士の解説がつきます。ふるって御来場下さい。

編 集 後 記

会誌創刊号は Vol I No1—2 ですが、Vol I はこれで打ち切り、1960 年度の初号として Vol. II No.1 をここにお目にかけます。No.2 は7月発行の予定で準備しています。内容の主なものとしては、次のようなものを予定しています。

総合報告: Phase Problem (執筆者交渉中), 結晶モアレについて (上田良二氏), 日本における結晶学教育の歴史 (渡辺得之助氏),

トピックス: 核重極子と結晶構造 (交渉中) X 線マイクロ・アナライザー (篠田軍治氏) なお、会誌内容、編集方針について御意見、御感想がありましたら、遠慮なく御聞かせ下さい。(三宅)

日本結晶学会誌 1号 (第2巻 第1号)

昭和35年3月8日 印刷

昭和35年3月10日 発行

発行所

日 本 結 晶 学 会

東京都文京区本富士町東京大学理学部鉱物学教室内
振替口座 東京 138977

発行者

竹 内 慶 夫

印刷所

第一印刷株式会社
東京都新宿区西大久保 1-459

